

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月 1日
Date of Application:

Yoshio ISHII, et al.
SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE.....
Mark Boland
October 30, 2003

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 0 2 3 7
Application Number: [J P 2 0 0 2 - 3 2 0 2 3 7]
[ST. 10/C] :

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2003年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 1 6 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000205080

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/388
G03C 7/392

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石井 善雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高久 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層、および、少なくとも 1 層の非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料から構成されるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、

少なくとも 1 層の非感光性層にコロイド銀を含有し、該コロイド銀含有非感光層中またはその隣接非感光性層に、現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物を含有し、かつ、前記の感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層の少なくとも 1 層に下記化合物 (B) を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

化合物 (B) :

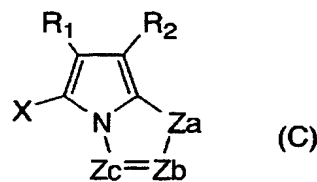
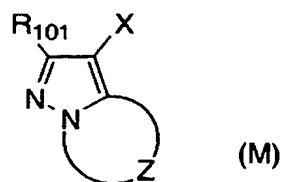
ヘテロ原子を少なくとも 3 個有する化合物であり、該化合物を含有しない場合に比較して感光材料の写真感度が増加する化合物

【請求項 2】 前記の現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物が、現像抑制剤もしくはその前駆体を放出した後に、実質的に発色しない化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 3】 前記の化合物 (B) が、1, 3, 4, 6-テトラアザインデン系化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 4】 前記の化合物 (B) が、下記一般式 (M) または (C) で表されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 1】



一般式 (M) 中、 R_{101} は、水素原子または、置換基を表す。Z は、窒素原子を 2 から 4 個含む 5 員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基 (縮合環を含む) を有してもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

一般式 (C) 中、Z a は、 $-NH-$ または、 $-CH(R_3)-$ を表し、Z b 及び Z c は、それぞれ $-C(R_4)=$ 、または、 $-N=$ を表す。R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上、1.0 以下の電子吸引性基を表す。R₄ は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に 2 つの R₄ が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高感度で画質に優れ、現像処理による写真性変動の小さなハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野において、高感度化は重要な課題である。

【0 0 0 3】

一般的に、ハロゲン化銀写真感光材料の写真感度は、ハロゲン化銀乳剤粒子の大きさによって決まることが知られている。

【0 0 0 4】

すなわち、大きなハロゲン化銀乳剤粒子を用いることで写真感度を増加させることが可能である。しかし、ハロゲン化銀粒子の大きさの増加とともに粒状性が悪化することも良く知られており、写真感度と粒状性とは、トレードオフの関係にある。

【0 0 0 5】

従って、粒状性を悪化させることなく、写真感度を増加させることは、写真感

光材料の性能にとって最も基本的かつ重要な課題である。

【0 0 0 6】

現像主薬酸化体と反応しないヘテロ原子を少なくとも 3 個有する化合物をハロゲン化銀写真感光材料に含有させることによって、粒状性の悪化を伴わない感度増加を実現する方法が知られている。（特許文献 1 参照）。

【0 0 0 7】

この方法によって感度増加効果は見られるものの、現像処理変動によるカブリ変動の増大が見られ改良が望まれた。

【0 0 0 8】

一方、ハレーション防止層などに元素状の銀を用いることに関連する問題点として、画像形成層の望ましくないカブリの増加と、このカブリは処理感受性が非常に高いこと、C l o g P を規定した複素環式チオール化合物によって、望ましくないカブリを低減する方法が知られている。（特許文献 2 参照）。

【0 0 0 9】

この方法によって、カブリ低減効果は見られるものの、感光材料の保存による写真性変動が増大し改良が望まれた。

【0 0 1 0】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 1 9 4 0 8 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 2 7 1 9 3 0 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決すべき課題】

本発明が解決すべき課題は、高感度、高画質であり、かつ、現像処理による写真性変動が小さく、感光材料の保存による写真性変動が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、以下のハロゲン化銀カラー写真感光材料によって解決された。

(1) 少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層、および、少なくとも 1 層の非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料から構成されるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、

少なくとも 1 層の非感光性層にコロイド銀を含有し、該コロイド銀含有非感光層中またはその隣接非感光性層に、現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物を含有し、かつ、前記の感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層の少なくとも 1 層に下記化合物 (B) を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

化合物 (B) :

ヘテロ原子を少なくとも 3 個有する化合物であり、該化合物を含有しない場合に比較して感光材料の写真感度が増加する化合物。

【 0 0 1 3 】

(2) 前記の現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物が、現像抑制剤もしくはその前駆体を放出した後に、実質的に発色しない化合物であることを特徴とする (1) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 1 4 】

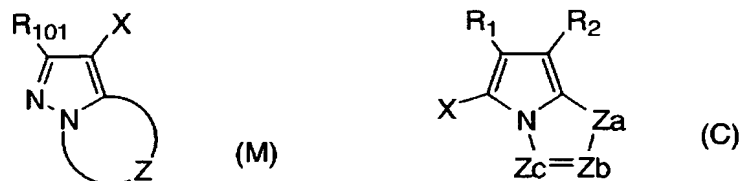
(3) 前記の化合物 (B) が、1, 3, 4, 6-テトラアザインデン系化合物であることを特徴とする (1) または (2) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 1 5 】

(4) 前記の化合物 (B) が、下記一般式 (M) または (C) で表されることを特徴とする (1) または (2) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【 0 0 1 6 】

【化 2】



【0017】

一般式 (M) 中、 R_{101} は、水素原子または、置換基を表す。Z は、窒素原子を 2 から 4 個含む 5 員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

【0018】

一般式 (C) 中、Za は、 $-\text{NH}-$ または、 $-\text{CH}(R_3)-$ を表し、Zb 及び Zc は、それぞれ $-\text{C}(R_4)=$ 、または、 $-\text{N}=$ を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上、1.0 以下の電子吸引性基を表す。 R_4 は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に 2 つの R_4 が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、さらに詳しく説明する。

まず、「現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物」について説明する。

【0020】

現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物（以下、「現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物」あるいは「現像抑制剤放出化合物」ともいう。）は、好ましくは、A-B で表される化合物および後述の一般式 (I) もしくは一般式 (II) で表わされる化合物である。

【 0 0 2 1 】

Aは、カプラー残基を表し、好ましい例は下記の通りである。カプラー残基としては、例えばイエローカプラー残基（例えばアシルアセトアニリド、マロンジアニリド、1, 2, 4-ベンゾチアジアジン-1, 1-ジオキシド-3-イルアセトアニリドのような開鎖ケトメチレン型カプラー残基）、マゼンタカプラー残基（例えば5-ピラズロン型、ピラズロトリアゾール型またはイミダゾピラズール型のようなカプラー残基）、シアンカプラー残基（例えばフェノール型、ナフトール型、ヨーロッパ公開特許第2 4 9, 4 5 3号に記載のイミダゾール型または同3 0 4, 0 0 1号に記載のピラズロピリミジン型のようなカプラー残基）および無呈色カプラー残基（例えばイミダノン型またはアセトフェノン型のようなカプラー残基）が挙げられる。また、米国特許第4, 3 1 5, 0 7 0号、同4, 1 8 3, 7 5 2号、同4, 1 7 4, 9 6 9号、同3, 9 6 1, 9 5 9号、同4, 1 7 1, 2 2 3号または特開昭5 2 - 8 2 4 2 3号に記載の複素環型のカプラー残基であってもよい。

【 0 0 2 2 】

Bで表される現像抑制剤残基もしくはその前駆体は、後述の式（I）、（II）の説明中のB 1、B 2と同一である。

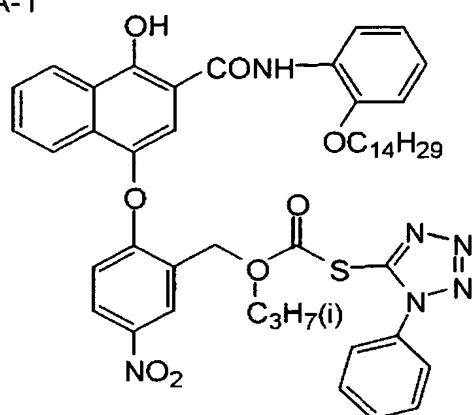
【 0 0 2 3 】

A - Bで表される現像抑制剤放出カプラーとしては、例えば、特開昭6 2 - 3 4 1 5 8、特開昭6 3 - 3 7 3 4 6、US - 4 7 8 2 0 1 2、特開昭6 0 - 1 9 1 2 4 1、EP - 2 5 2 3 7 6に記載されているものが挙げられる。以下、これらの化合物例を下記に記載するが、これらに限定されるものではない。

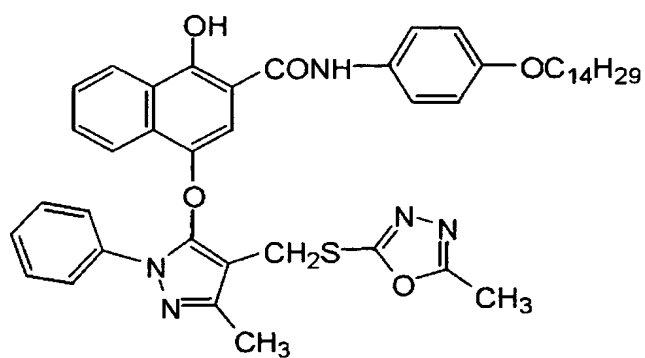
【 0 0 2 4 】

【化 3】

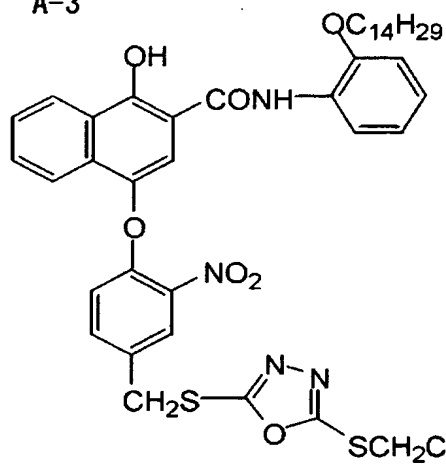
A-1



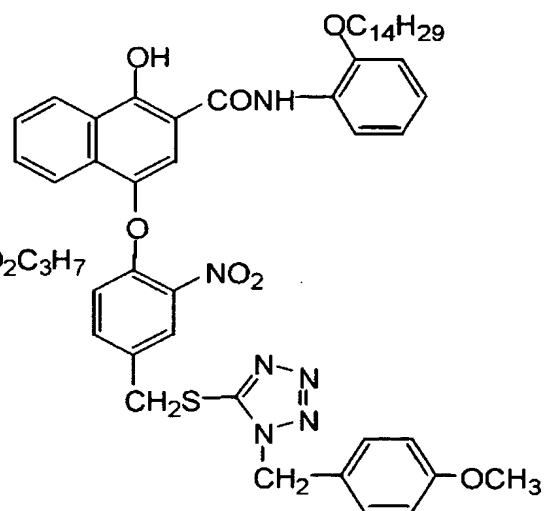
A-2



A-3



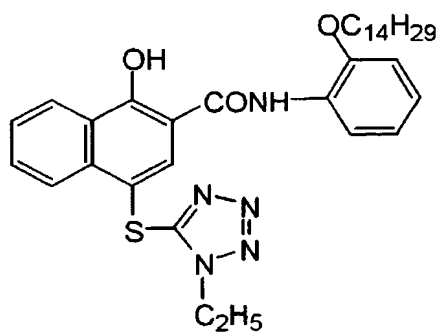
A-4



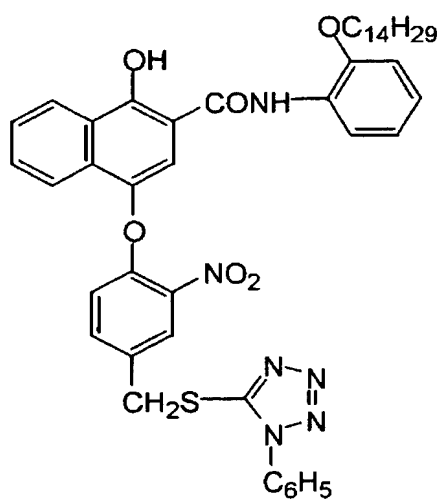
【0025】

【化 4】

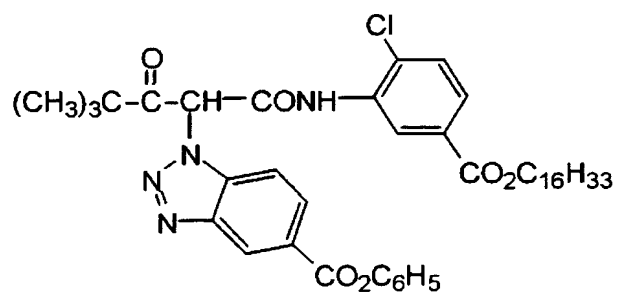
A-5



A-6



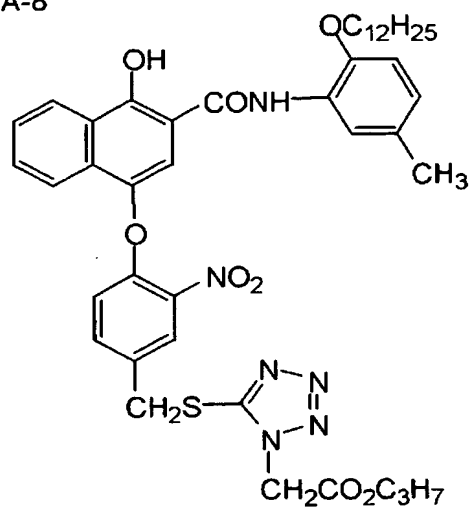
A-7



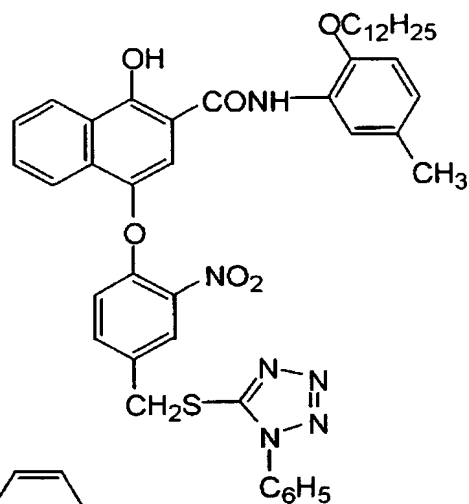
【0026】

【化 5】

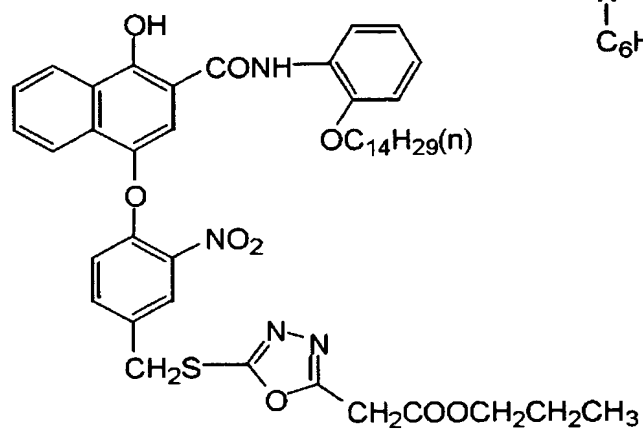
A-8



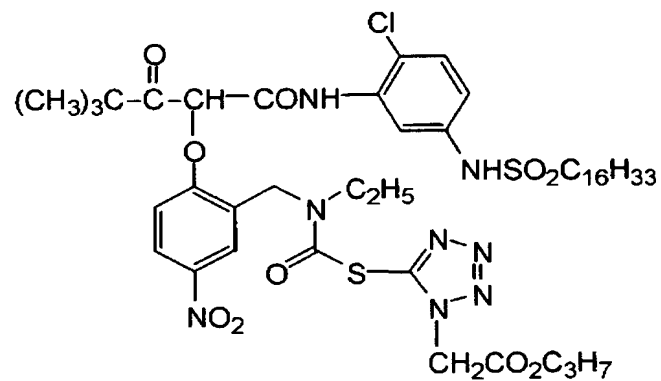
A-9



A-10



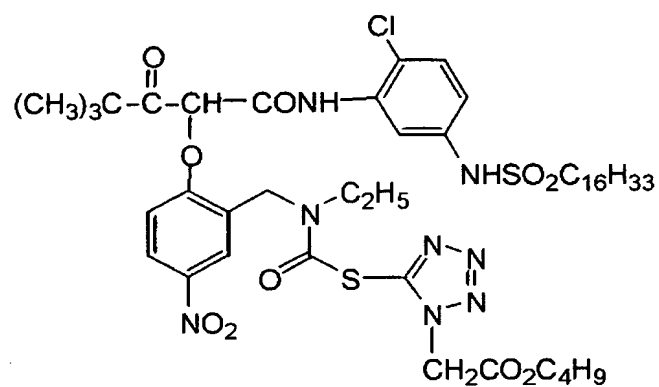
A-11



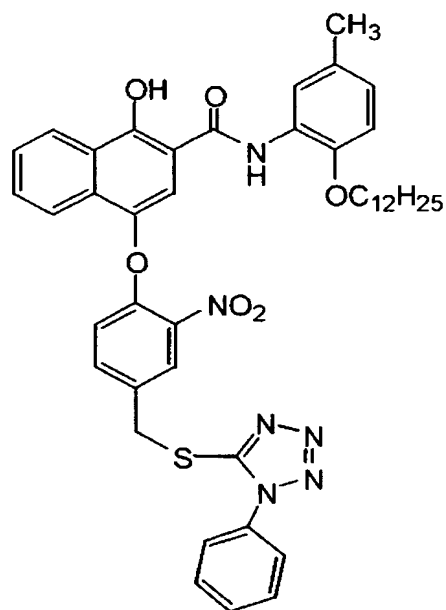
【0027】

【化 6】

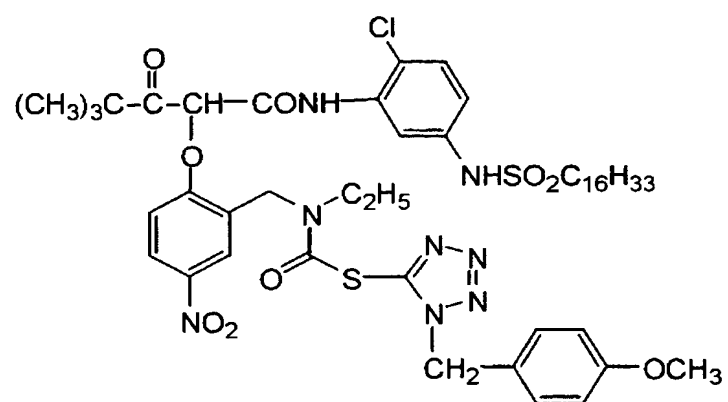
A-12



A-13



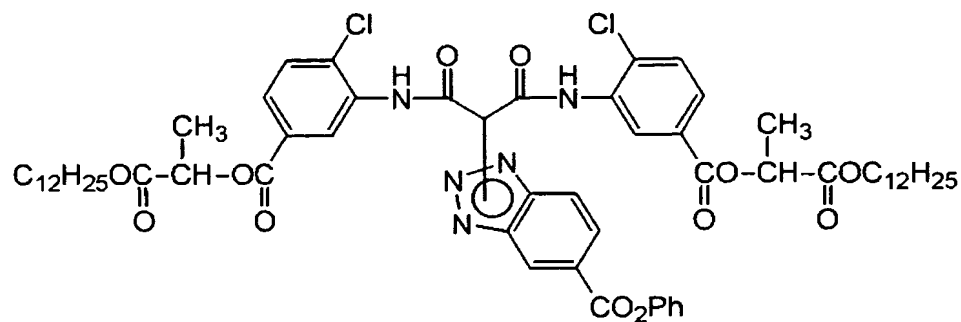
A-14



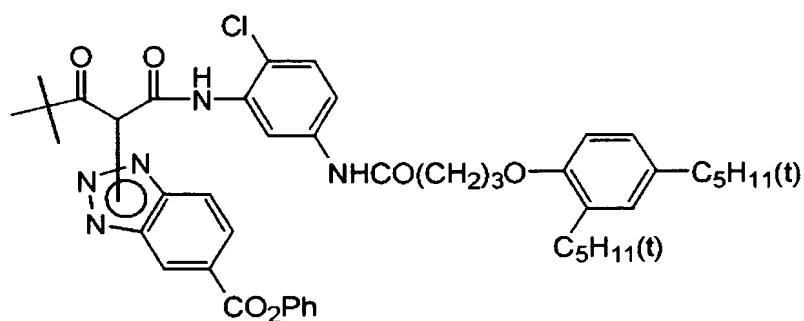
【0028】

【化 7】

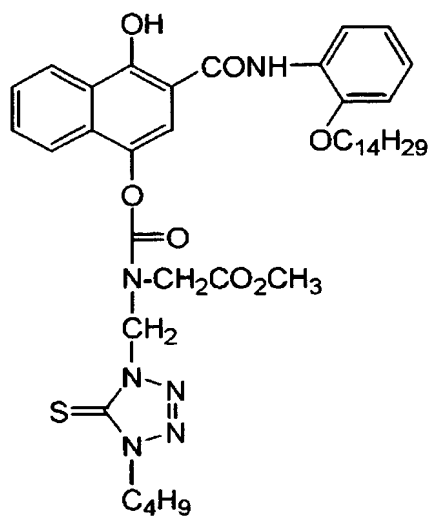
A-15



A-16



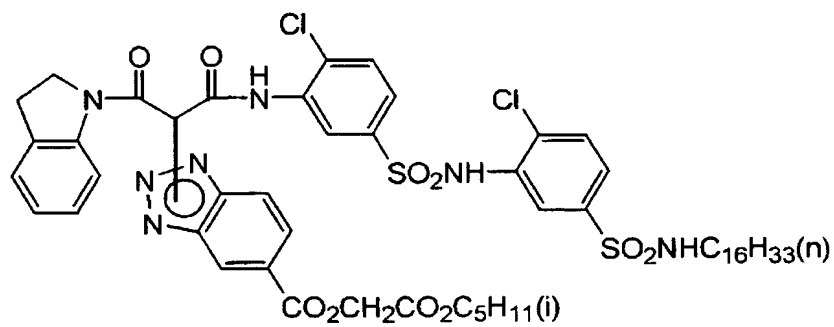
A-17



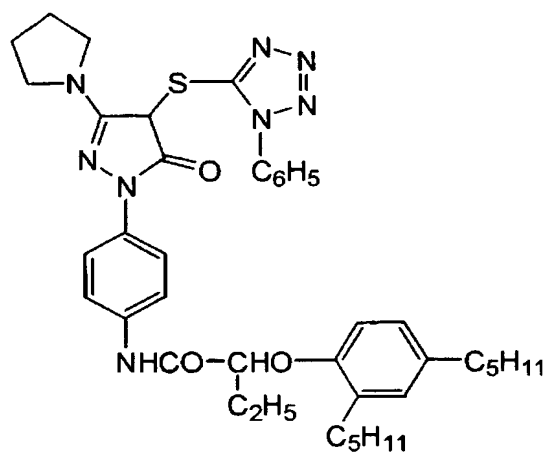
【0029】

【化 8】

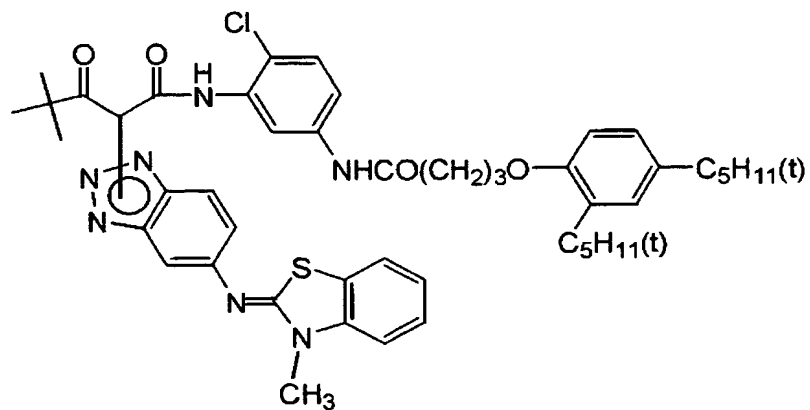
A-18



A-19



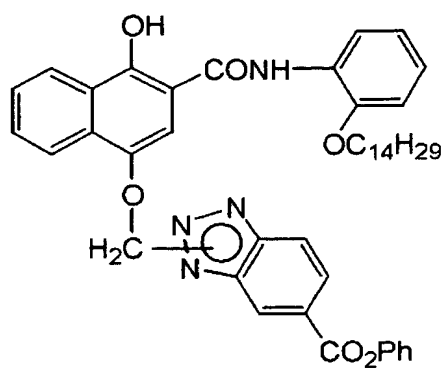
A-20



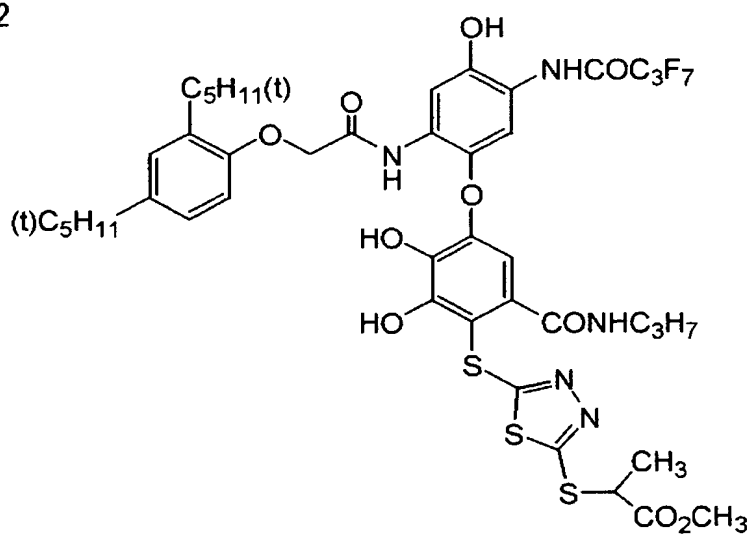
【0030】

【化 9】

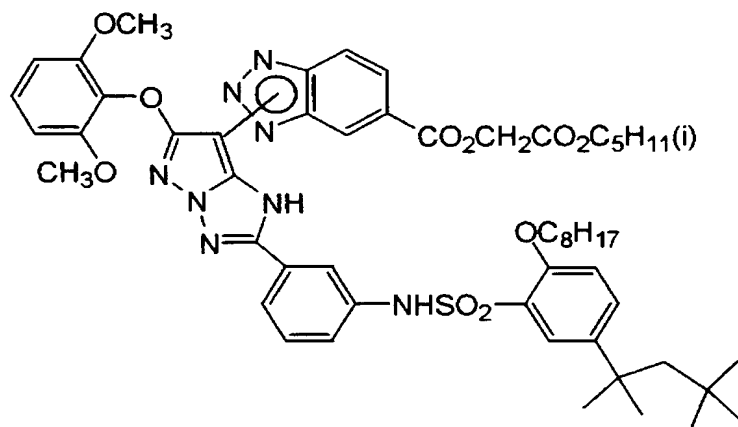
A-21



A-22



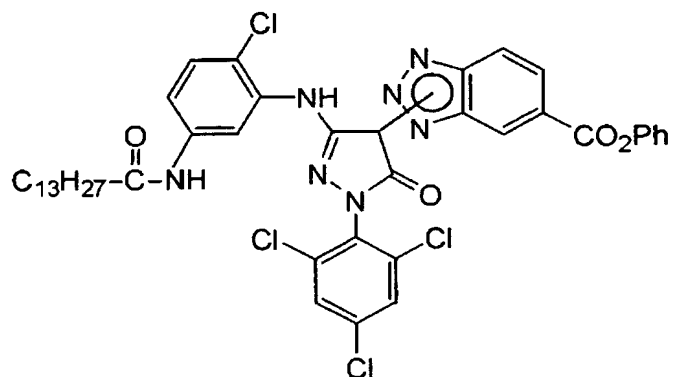
A-23



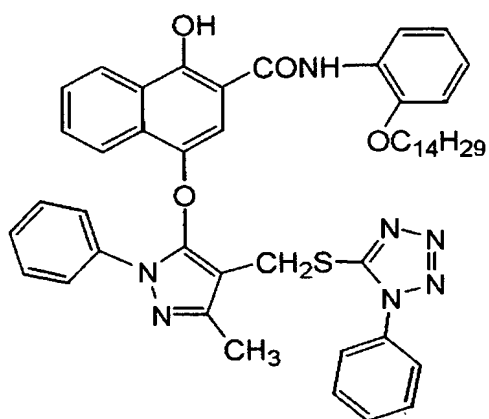
【0031】

【化10】

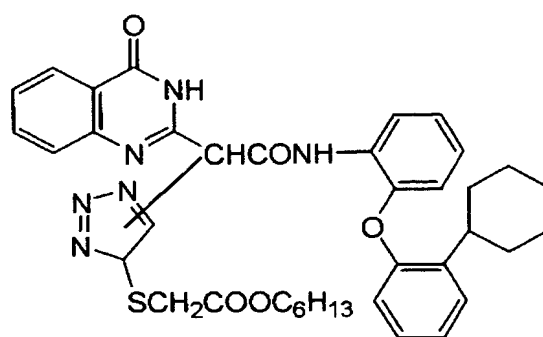
A-24



A-25



A-26



【0032】

次に式(I)で表される現像抑制剤放出化合物について説明する。

一般式(I)

COUP1-B1

(式中、COUP 1 は現像主薬酸化体と反応して B 1 を放出するとともに、水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカップラー残基を表す。B 1 は COUP 1 のカップリング位で連結する現像抑制剤残基もしくはその前駆体を表す。一般式(I)で表される現像抑制剤放出化合物について説明する。

【 0 0 3 3 】

詳しくは、一般式(I)で表される現像抑制剤放出化合物は下記一般式 (Ia) または (Ib) で表される。

式 (Ia) COUP 1 - (TIME)_m - PUG

式 (Ib) COUP 1 - (TIME)_i - RED - PUG

【 0 0 3 4 】

式中、COUP 1 は現像主薬の酸化体とのカップリング反応により、(TIME)_m - PUG または (TIME)_i - RED - PUG を離脱するとともに、水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカップラー残基を表し、TIME はカップリング反応により COUP 1 より離脱した後に PUG もしくは RED - PUG を開裂するタイミング基を表し、RED は COUP 1 または TIME より離脱した後に現像主薬酸化体と反応して PUG を開裂する基を表し、PUG は現像抑制剤残基を表し、m は 0 乃至 2 を表し、i は 0 または 1 を表す。m が 2 であるとき 2 個の TIME は同じものまたは異なるものを表す。

【 0 0 3 5 】

COUP 1 がイエローカップラー残基を表すとき、例えば、ピバロイルアセトアニリド型、ベンゾイルアセトアニリド型、1, 2, 4 - ベンゾチアジアジシン - 1, 1 - ジオキシド - 3 - イルアセトアニリド型、マロンジエステル型、マロンジアミド型、ジベンゾイルメタン型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、マロンエステルモノアミド型、ベンゾオキサゾリルアセトアミド型、ベンゾイミダゾリルアセトアミド型、キナゾリン - 4 - オン - 2 - イルアセトアニリド型またはシクロアルカノイルアセトアミド型のカップラー残基が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

COUP 1 がマゼンタカップラー残基を表すとき、例えば 5 - ピラゾロン型、ピラゾロ [1, 5 - a] ベンズイミダゾール型、ピラゾロ [1, 5 - b] [1, 2

、4] トリアゾール型、ピラゾロ [5, 1-c] [1, 2, 4] トリアゾール型、イミダゾ [1, 2-b] ピラゾール型、ピロロ [1, 2-b] [1, 2, 4] トリアゾール型、ピラゾロ [1, 5-b] ピラゾール型またはシアノアセトフェノン型のカプラー残基が挙げられる。

【0037】

COUP 1 がシアンカプラー残基を表すとき、例えばフェノール型、ナフトール型、ピロロ [1, 2-b] [1, 2, 4] トリアゾール型、ピロロ [2, 1-c] [1, 2, 4] トリアゾール型または 2, 4-ジフェニルイミダゾール型が挙げられる。

【0038】

さらに COUP 1 は実質的に発色しないカプラー残基であってもよい。この型のカプラー残基としては、例えばインダノン型、アセトフェノン型などのカプラー残基が挙げられる。

【0039】

次に PUG で表される現像抑制剤残基について説明する。

現像抑制剤（例えば、米国特許第 3, 227, 554 号、同第 3, 384, 657 号、同第 3, 615, 506 号、同第 3, 617, 291 号、同第 3, 733, 201 号、同第 5, 200, 306 号および英国特許第 1450479 号に記載の現像抑制剤）の共役酸の pK_a は 13 以下、より好ましくは 11 以下であることが好ましい。

【0040】

好ましい現像抑制剤としてはメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンゾチアジアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1,2,3-トリアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体等を挙げることができる。

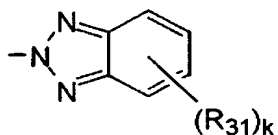
【0041】

より好ましい現像抑制剤は下記一般式 DI-1 ~ DI-6 で示される。

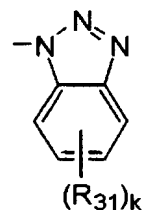
【0042】

【化11】

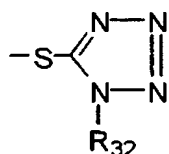
DI-1



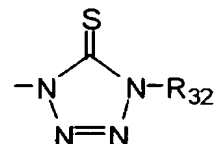
または



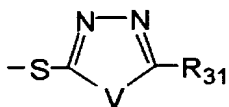
DI-2



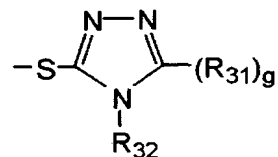
または



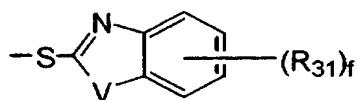
DI-3



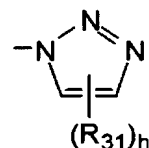
DI-4



DI-5



DI-6



【0043】

式中、 R_{31} はハロゲン原子、 $R_{46}O$ -基、 $R_{46}S$ -基、 $R_{47}CON(R_{48})$ -基、 $R_{47}N(R_{48})CO$ -基、 $R_{46}OCON(R_{47})$ -基、 $R_{46}O_2(R_{47})$ -基、 $R_{47}N(R_{48})SO_2$ -基、 $R_{46}SO_2$ -基、 $R_{47}OCO$ -基、 $R_{47}N(R_{48})CON(R_{49})$ -基、 $R_{47}CON(R_{48})SO_2$ -基、 $R_{47}N(R_{48})CON(R_{49})SO_2$ -基、 R_{46} と同じ意味の基、 $R_{47}N(R_{48})$ -基、 $R_{46}CO_2$ -基、 $R_{47}OSO_2$ -基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。

【0044】

R₄₆はアルキル基（シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む）、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表わし、R₄₇、R₄₈およびR₄₉は各々アルキル基（シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基または水素原子を表わす。

【0045】

R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表されるアルキル基は炭素数1～32、好ましくは1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。代表的な例としては、メチル、シクロプロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、i-ブチル、t-アミル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-デシル、2-クロロエチル、2-シアノエチルが挙げられる。アルケニル基は、炭素数1～32、好ましくは1～20の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。代表的な例としては、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル、2-シクロヘキセン-1-イルが挙げられる。アルキニル基は、炭素数1～32、好ましくは1～20の置換または無置換のアルキニル基を表す。代表的な例としては、エチニル、プロパルギルが挙げられる。

【0046】

ここで、「炭素数」とは、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基が置換されている場合、当該置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。これら以外の基についても同様に、置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。

【0047】

上記および以下に説明する基に適した置換基および以下で述べる「置換基」としては例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、フルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル）、アリール基（例えば、フェニル、トリル、ナフチル

）、複素環基（例えば、R₄₆で述べた複素環基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アミノ基（例えば、アミノ、N-メチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、N-フェニルアミノ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、アルキルまたはアリールスルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-メチルアミノカルボニル、N,N-ジメチルアミノカルボニル、N-フェニルアミノカルボニル）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N-メチルアミノスルホニル、N,N-ジメチルアミノスルホニル、N-フェニルアミノスルホニル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えば、フェノキシカルボニルオキシ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、アミノカルボニルオキシ基（例えば、N-メチルアミノカルボニルオキシ、N-フェニルアミノカルボニルオキシ）、アミノカルボニルアミノ基（例えば、N-メチルアミノカルボニルアミノ、N-フェニルアミノカルボニルアミノ）が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表されるアリール基とは炭素数6～32のアリール基で、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル、または置換もしくは無置換のナフチルである。

【 0 0 4 9 】

R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表される複素環基とは炭素数1～32、好ましくは1～20の複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル、2-ベンズオキサゾリル、2-イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル、1-インドリル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、1,2,4-トリアゾール-2-イル基または1-インドリニルが挙げられる。

【0050】

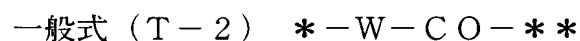
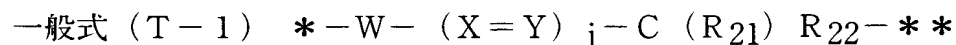
R₃₂はR₄₆と同じ意味の基を表す。kは1ないし4の整数、gは0または1、hは1または2を表す。Vは酸素原子、イオウ原子または-N (R₄₆)-を表す。R₃₁およびR₃₂はさらに置換基を有していてもよい。

【0051】

次にTIMEで表される基について説明する。

【0052】

TIMEで表される基は、現像処理時COUP1より開裂した後、PUGを開裂することが可能な連結基であればいずれでもよい。例えば、米国特許第4,146,396号、同4,652,516号または同4,698,297号に記載のあるヘミアセタールの開裂反応を利用する基、米国特許第4,248,962号、同4,847,185号または同4,857,440号に記載のある分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,409,323号もしくは同4,421,845号等に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,546,073に記載のあるイミノケタールの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、または西独公開特許第2626317号に記載のエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基が挙げられる。TIMEはそれに含まれるヘテロ原子、好ましくは酸素原子、イオウ原子または窒素原子において、一般式(Ia)または(Ib)におけるCOUP1と結合する。好ましいTIMEとしては下記一般式(T-1)、(T-2)または(T-3)が挙げられる。



一般式 (T-3) * - W - L I N K - E 1 - **

【0053】

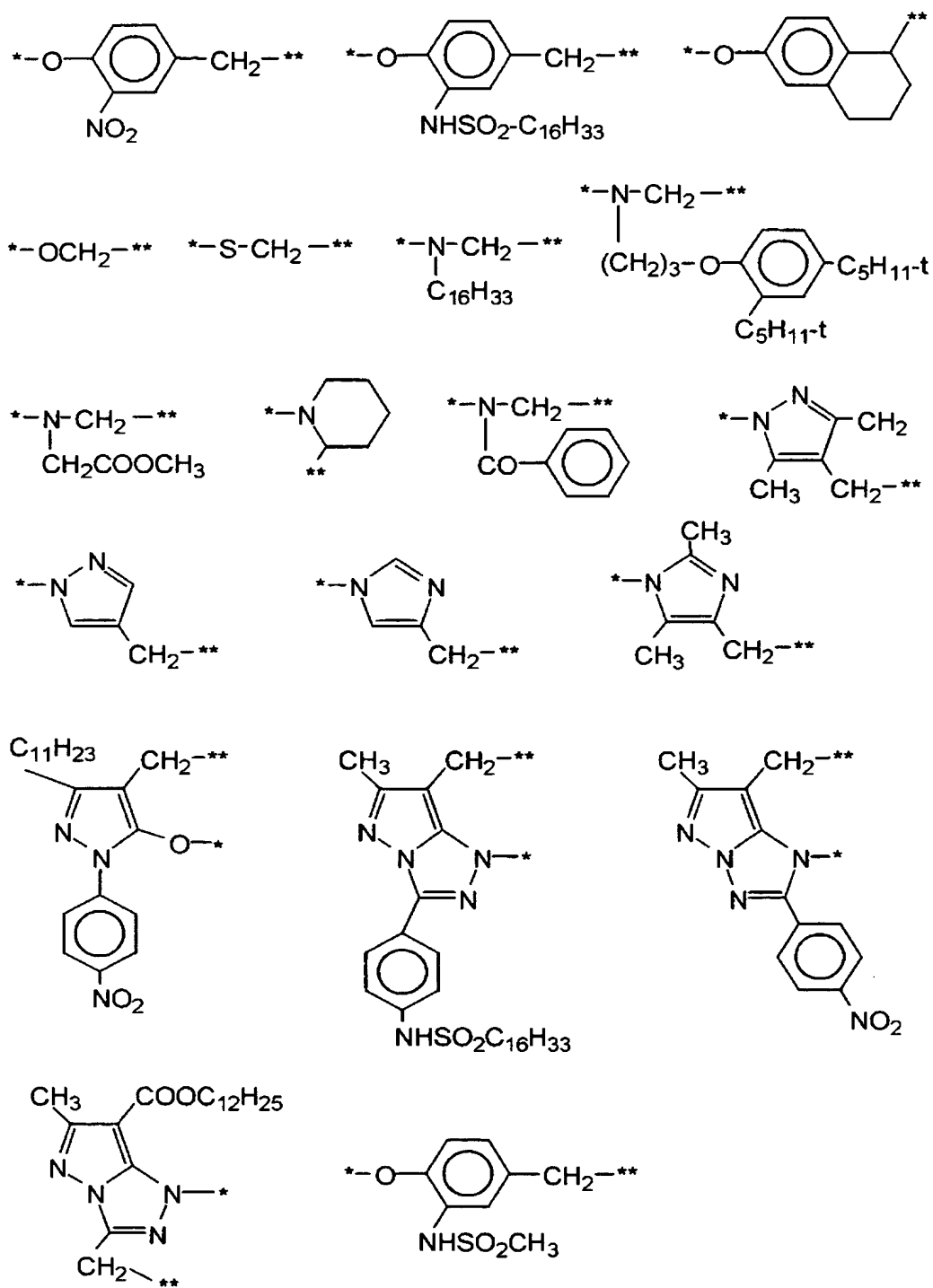
式中、*は一般式 (Ia) または (Ib) において C O U P 1 と結合する位置を表し、**は P U G または T I M E (mが複数の時) と結合する位置を表し、Wは酸素原子、イオウ原子または $>N-R_{23}$ を表し、XおよびYは各々メチンまたは窒素原子を表し、jは0、1または2を表し、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は各々水素原子または置換基を表す。ここで、XおよびYが置換メチンを表すときその置換基、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} の各々の任意の2つの置換基が連結し環状構造(例えばベンゼン環、ピラゾール環)を形成する場合、もしくは形成しない場合の何れであっても良い。一般式 (T-3) においてE 1は求電子基を表し、L I N KはWとE 1とが分子内求核置換反応することができるよう立体的に関係づける連結基を表す。

【0054】

一般式 (T-1) で示される T I M E の具体例として例えば以下のものを挙げることができる。

【0055】

【化 1 2】

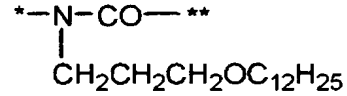
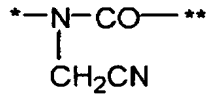
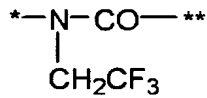
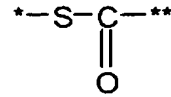
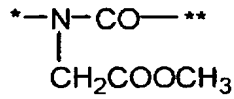
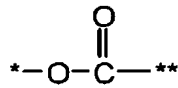


【 0 0 5 6 】

一般式（Ｔ－２）で示されるＴＩＭＥの具体例として例えば以下のものを挙げることができる。

【0057】

【化13】

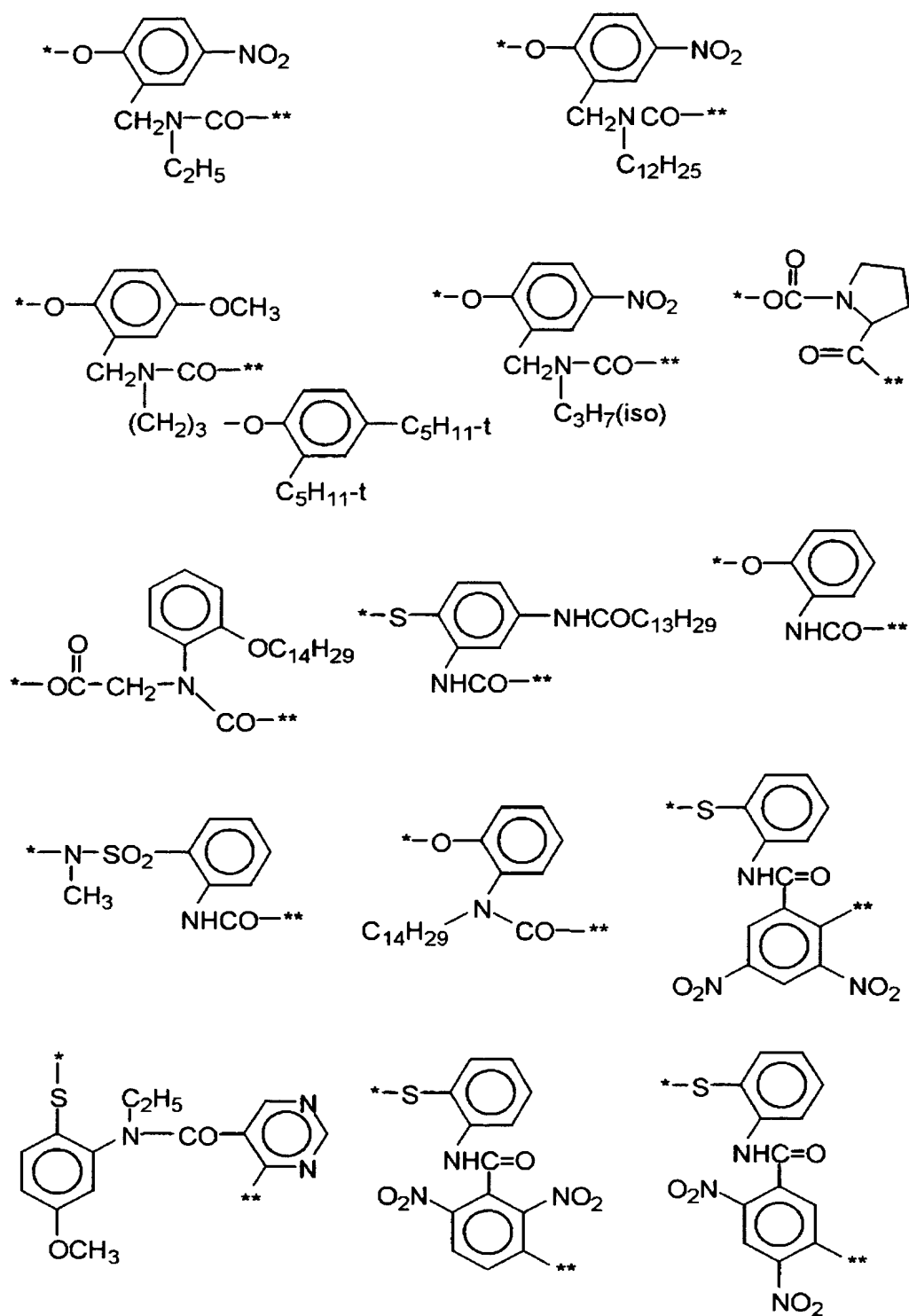


【0058】

一般式 (T-3) で示される TIME の具体例として例えば以下のものを挙げることができる。

【0059】

【化 1 4】

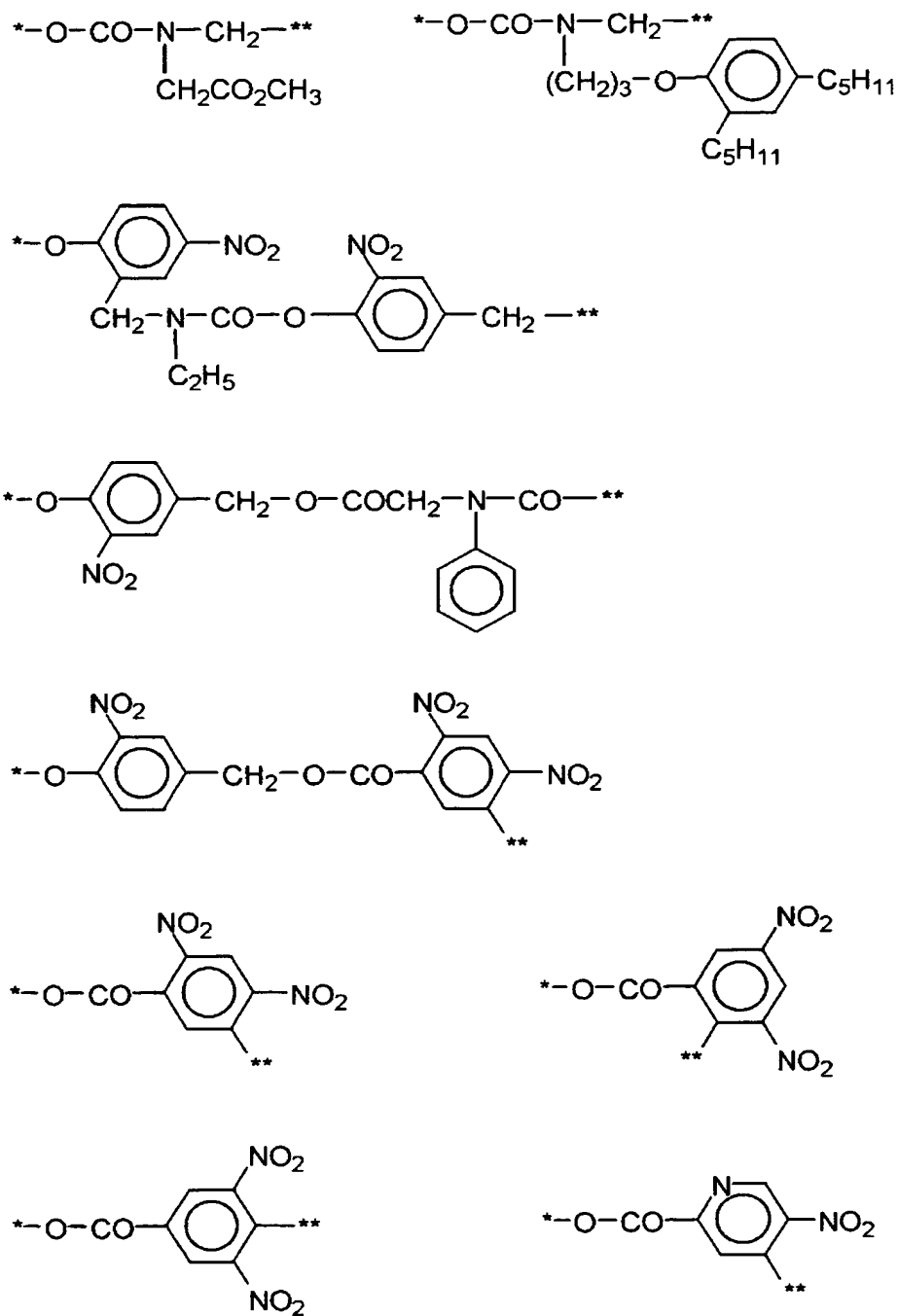


【0060】

一般式 (Ia) において m が 2 の時の (TIME)_m の具体例として例えば以下のものを挙げることができる。

【0061】

【化15】



【0062】

式 (Ib) においてREDで示される基について以下に説明する。REDはCOUP1またはTIMEより開裂してRED-PUGとなり、現像時存在する酸化

性物質、例えば現像主薬酸化体、によりクロス酸化されうる基である。RED-PUGは酸化されるとPUGを開裂する物であればいずれでもよい。REDとしては例えばハイドロキノン類、カテコール類、ピロガロール類、1,4-ナフトハイドロキノン類、1,2-ナフトハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール類、ヒドラジド類またはスルホンアミドナフトール類が挙げられる。これらの基は具体的には例えば特開昭61-230135号、同62-251746号、同61-278852号、米国特許第3,364,022号、同3,379,529号、同4,618,571号、同3,639,417号、同4,684,604号またはJ. Org. Chem., 29巻、588頁(1964)に記載されているものがあげられる。

【0063】

上記の中で好ましいREDとしては、ハイドロキノン類、1,4-ナフトハイドロキノン類、2(または4)-スルホンアミドフェノール類、ピロガロール類またはヒドラジド類である。これらの中でフェノール性水酸基を有する酸化還元基では、そのフェノール基の酸素原子においてCOUP1またはTIMEと結合する。

【0064】

一般式(Ia)または(Ib)で表される化合物を含むハロゲン化銀写真感光材料を現像処理するまでの間、一般式(Ia)または(Ib)で表される化合物を添加した感光性層もしくは非感光性層に固定する目的のために、一般式(Ia)または(Ib)で表される化合物は耐拡散基を有していることが好ましく、耐拡散基がTIMEまたはREDに含まれる場合が特に好ましい。この場合の好ましい耐拡散基としては炭素数8~40、好ましくは12~32のアルキル基またはアルキル基(炭素数3~20)、アルコキシ基(炭素数3~20)もしくはアリール基(炭素数6~20)を少なくとも1個以上有する炭素数8~40の、好ましくは12~32のアリール基が挙げられる。

【0065】

一般式(Ia)または(Ib)で表される化合物の合成法についてはTIME、REDおよびPUGについて説明のために引用した公知の特許もしくは文献、特開

昭61-156127号、同58-160954号、同58-162949号、同61-249052号、同63-37350号、米国特許第5,026,628号、ヨーロッパ公開特許第443530A2号および同第444501A2号明細書等に示されている。

【0066】

次に一般式(II)で表される現像抑制剤放出化合物について説明する。

一般式(II) COUP2-A-E-B2式中、COUP2は現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、AはCOUP2と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により環形成をとまってB2を放出させることが可能な連結基を表し、B2は現像抑制剤残基もしくはその前駆体を表す。

【0067】

COUP2で表されるカプラー残基は、写真用カプラーとして一般的に知られているイエローカプラー残基（例えばアシルアセトアニリド、マロンジアニリドなどの開鎖ケトメチン型カプラー残基）、マゼンタカプラー残基（例えば、5-ピラズロン型またはピラズロトリアゾール型などのカプラー残基）、シアンカプラー残基（例えばフェノール型、ナフトール型またはピロロトリアゾール型などのカプラー残基）や米国特許第5681689号、特開平7-128824号、同7-128823号、同6-222526号、同9-258400号、同9-258401号、同9-269573号、同6-27612号等に記載されている新規な骨格を有するイエロー、マゼンタあるいはシアン色素形成用カプラー残基であってもよいし、その他のカプラー残基（例えば、米国特許第3632345号、同3928041号等に記載の芳香族アミン系現像主薬酸化体と反応して無色の物質を形成するカプラー残基や、米国特許第1939231号、同2181944号等に記載の芳香族アミン系現像主薬酸化体と反応して黒色もしくは中間色の物質を形成するカプラー残基）であってもよい。

【0068】

COUP2と連結基Aとの結合位置は、カプラーと現像主薬酸化体とがカップリング反応した後、カップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位

に直接結合した窒素原子と求電子部位 E との分子内求核置換反応により環形成をともなって B 2 を放出させることが可能であればいずれでもよいが、好ましくは C O U P 2 のカップリング位またはその近傍位（カップリング位の隣の原子またはさらにその隣の原子）であり、より好ましくは C O U P 2 のカップリング位の近傍位（カップリング位の隣の原子またはさらにその隣の原子）である。

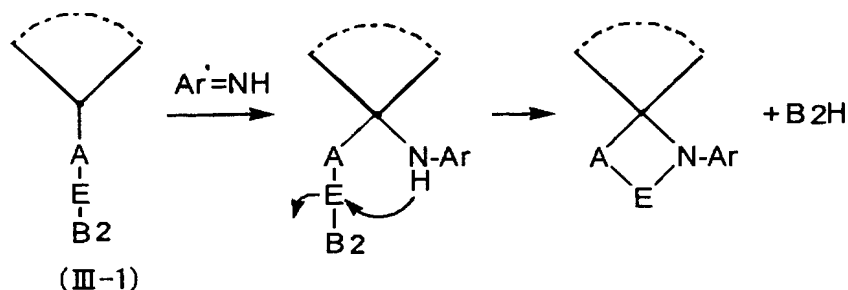
【0069】

連結基 A が C O U P 2 で表されるカプラー残基の 1) カップリング位、2) カップリング位の隣の原子および 3) カップリング位の隣の隣の原子に結合した場合の本発明のカプラーおよび本発明のカプラーと $A r N H_2$ で表される芳香族アミン系現像主薬の酸化体 ($A r' = N H$) との反応は下式で表すことができる。

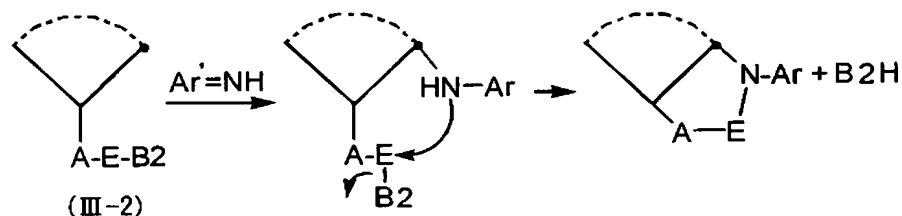
【0070】

【化16】

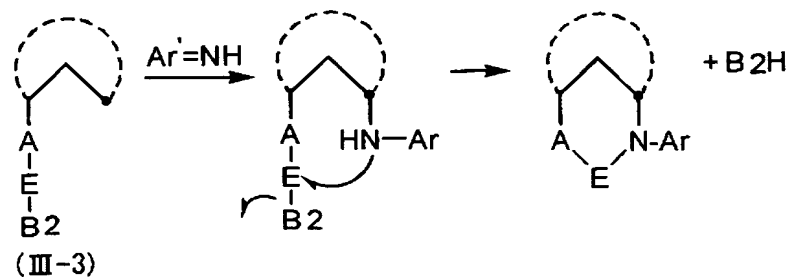
1) AがCOUP 2のカップリング位で結合する場合



2) AがCOUP 2のカップリング位の隣の原子で結合する場合



3) AがCOUP 2のカップリング位の隣の隣の原子で結合する場合



および は主薬酸化体とカップリング可能なカプラー

残基を表し（必ずしも環状構造を表すものではない）、・はカップリング位を表し、直線部分は非金属原子-非金属原子間結合を表す。

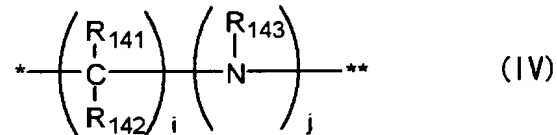
【0071】

AはCOUP 2と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により、（好ましくは3乃至7員の、さらに好ましくは5乃至6員の）環形成をともなうB2を放出させることが可能な連結基を表す。Aの好ましい態様

は下記一般式(IV)で表すことができる。

【0 0 7 2】

【化 1 7】



【0 0 7 3】

式中、*はCOUP 2と連結する部位を表し、**はEと連結する部位を表す。R₁₄₁、R₁₄₂およびR₁₄₃は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基（シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む）、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表す。R₁₄₁、R₁₄₂およびR₁₄₃で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基および複素環基はR₄₆と同義である。iは0乃至3の整数を表し、jは0乃至2の整数を表す。R₁₄₁またはR₁₄₂はCOUP2またはR₁₄₃と結合して環を形成してもよいし、R₁₄₁とR₁₄₂とが結合してスピロ環を形成してもよい。また、iが2または3の時、それぞれのR₁₄₁およびR₁₄₂は同じであっても異なってもよく、隣接するR₁₄₁またはR₁₄₂はそれぞれ結合して環を形成してもよい。R₁₄₁およびR₁₄₂は好ましくは水素原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基であり、さらに好ましくは水素原子である。R₁₄₃は好ましくは炭素数1から32、さらに好ましくは炭素数1から22の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数2から32、さらに好ましくは炭素数2から22のアルケニル基もしくはアルキニル基であり、COUP 2と結合して環を形成してもよい。jが2の時それぞれのR₁₄₃は同じであっても異なってもよく、隣接するR₁₄₃同士で、環を形成してもよい。jは好ましくは1である。B 2は現像抑制剤もしくはその前駆体を表す。B 2の好ましい態様は下記一般式(V)で表される。

- (TIME) _k - P U G (V)

式中、#はEと連結する部位を表し、TIMEはEから放出された後P U Gを放出することができるタイミング基を表し、kは0乃至2の整数を、好ましくは0又

は 1 を表し、P U G は現像抑制剤残基を表す。

【 0 0 7 4 】

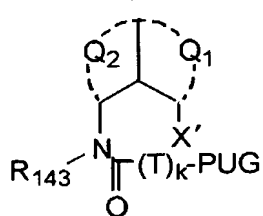
TIME で表されるタイミング基は、前記の式 (Ia) および (Ib) における TIME と同義である。P U G で表される写真性有用基は、上記と同義である。

【 0 0 7 5 】

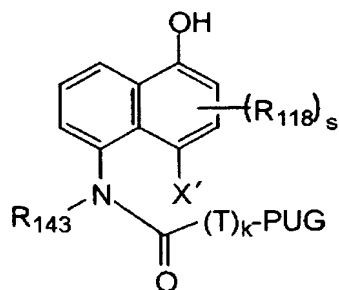
本発明において用いるカップラーの好ましい態様は上記一般式 (III-2) (A が C O U P のカップリング位の隣の原子で結合するもの) または (III-3) (A が C O U P のカップリング位の隣の隣の原子で結合するもの) であり、特に好ましくは (III-3) である。(III-3) の更に好ましい態様は下記一般式 (III-3 a) で表され、より好ましくは下記一般式 (III-3 b) で表され、特に好ましくは一般式 (III-3c) で表される。また、一般式 (III-3c) と $A r N H_2$ で表される芳香族アミン系現像主薬の酸化体 ($A r' = N H$) との反応で得られる環化体の構造は一般式 (VI) で表すことができる。

【 0 0 7 6 】

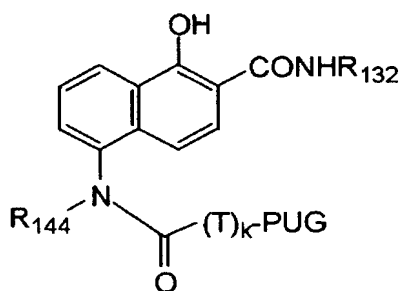
【化 18】



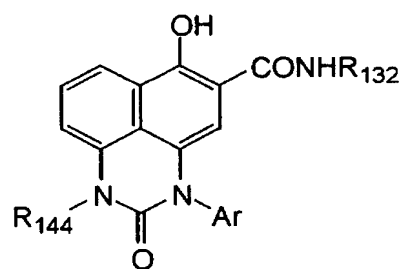
(III-3a)



(III-3b)



(III-3c)



(VI)

【0077】

式中 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ5または6員の環を形成し、かつ、 X' のつけ根の原子で現像主薬酸化体とカップリング反応を引き起こすのに必要な非金属原子群であり、 X' は水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、 R_{131} -、 $R_{131}O$ -、 $R_{131}S$ -、 $R_{131}OCOO$ -、 $R_{132}COO$ -、 $R_{132}(R_{133})NCOO$ -、 $R_{132}CON(R_{133})$ -を表す。ここで、 R_{131} は、アルキル基（シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む）、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。 R_{132} 、 R_{133} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基（シクロアルキル、ビスシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビスシクロアルケニルを含む）、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。 R_{131} 、 R_{132} および R_{133} で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基は R_{46} と同義である。

【 0 0 7 8 】

TはTIMEと同義であり、k、PUG、s、R₁₃₂、R₁₄₃はそれぞれ上記と同義である。R₁₁₈は置換基を表し、rは0乃至6の整数を表し、sは0乃至5の整数を表す。R₁₁₈の好ましい置換基としては、R₁₃₂CON(R₁₃₃)-、R₁₃₁OCON(R₁₃₂)-、R₁₃₁SO₂N(R₁₃₂)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCON(R₁₃₄)-、R₁₃₁S-、R₁₃₁O-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、R₁₃₁OCO-、シアノ基またはハロゲン原子が挙げられる。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂およびR₁₃₃は上記と同義である。R₁₃₄はR₁₃₂と同義の基を表す。rおよびsが2つ以上の場合、それぞれのR₁₁₈は同じであっても異なっているもよいし、隣接するR₁₁₈同士で結合して環を形成してもよい。

【 0 0 7 9 】

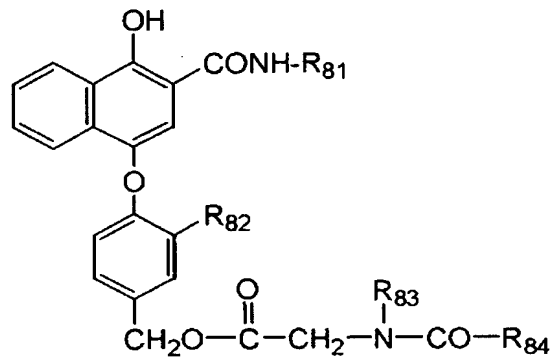
R₁₄₄は炭素数1～32の置換または無置換のアルキル基（シクロアルキル、ビシクロアルキルを含む）、アルケニル基（シクロアルケニル、ビシクロアルケニルを含む）、アルキニル基を表す。

【 0 0 8 0 】

以下に本発明の感光材料において用いるカプラーの具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

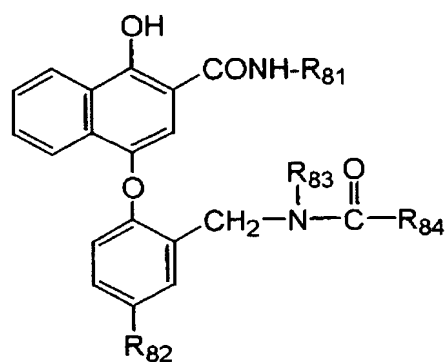
【化 19】



No.	R ₈₁	R ₈₂	R ₈₃	R ₈₄
(1)	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
(2)	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
(3)	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	

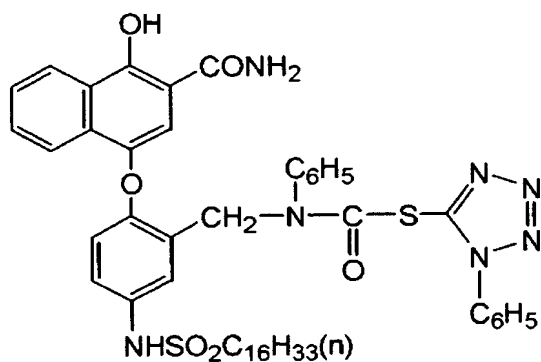
【0082】

【化 20】



No.	R ₈₁	R ₈₂	R ₈₃	R ₈₄
(4)	$-(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	$-NO_2$	$-C_{12}H_{25}(n)$	
(5)	CH_3	$-NO_2$	$-C_6H_5$	

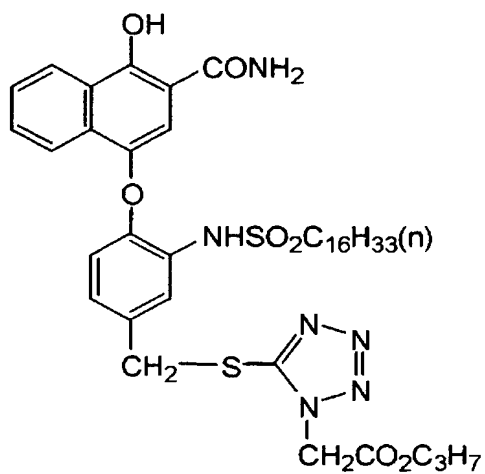
(6)



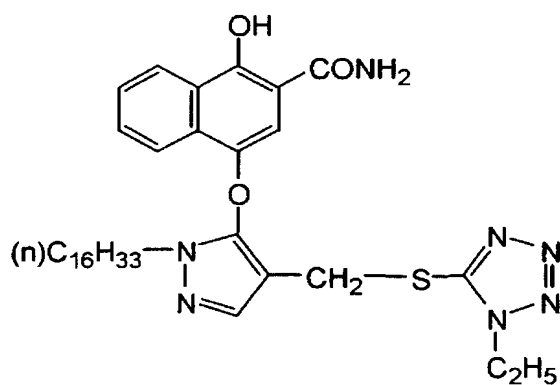
【0083】

【化 21】

(7)



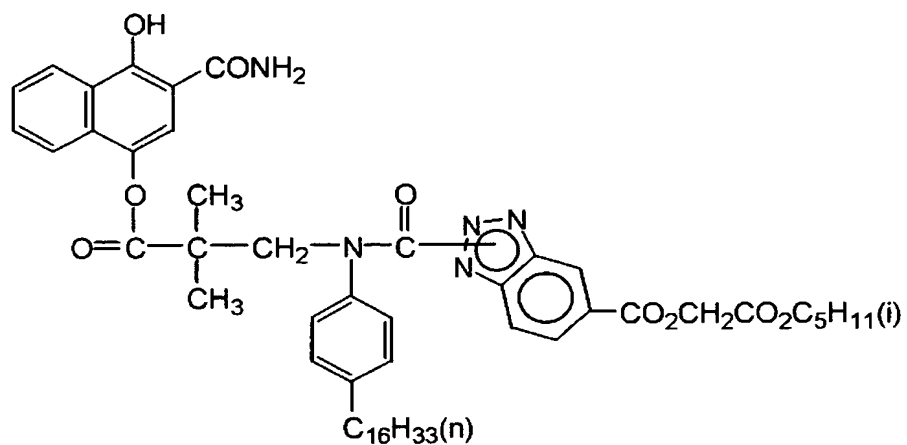
(8)



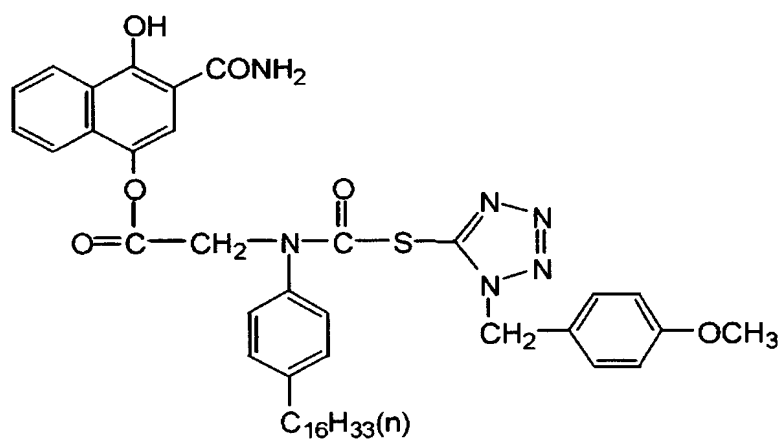
【0084】

【化 2 2】

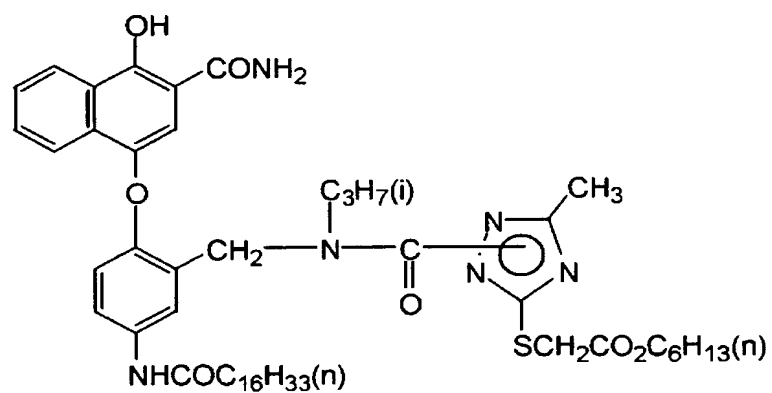
(9)



(10)



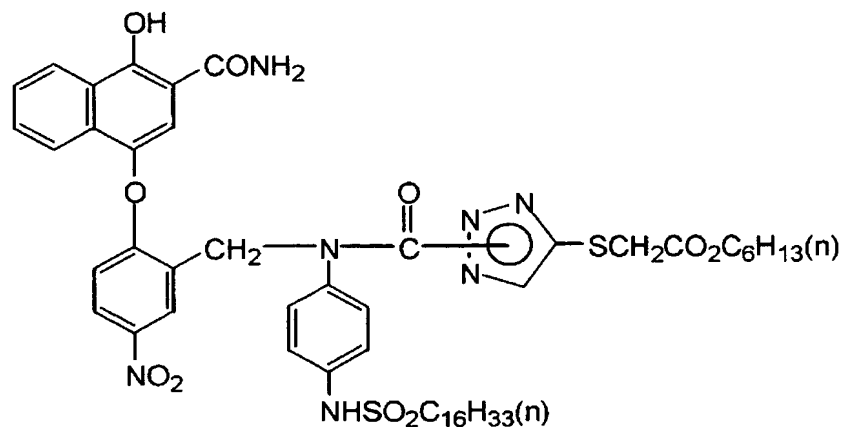
(11)



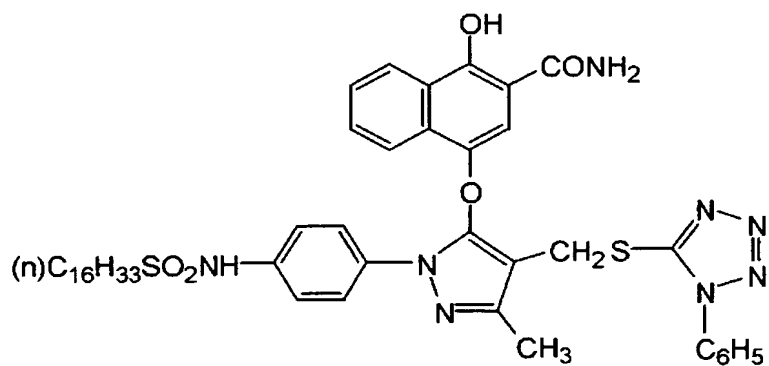
【0085】

【化 23】

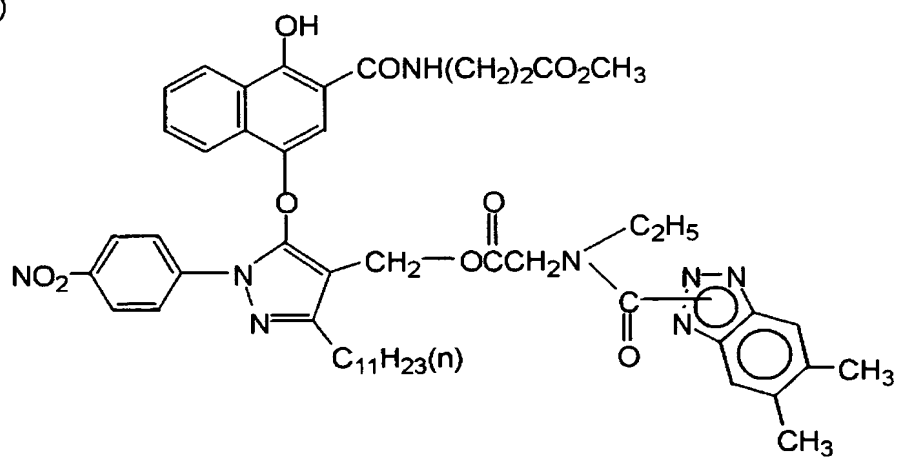
(12)



(13)



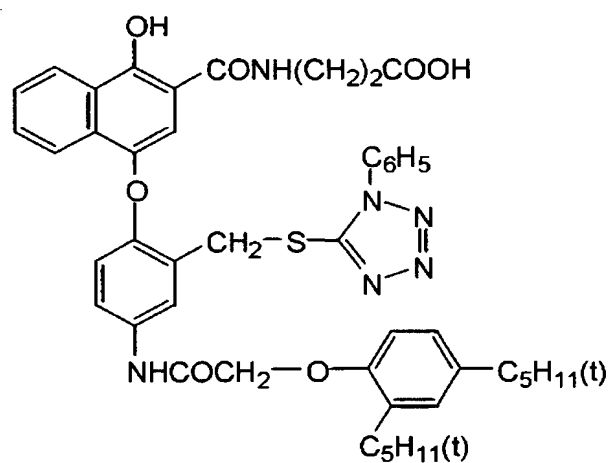
(14)



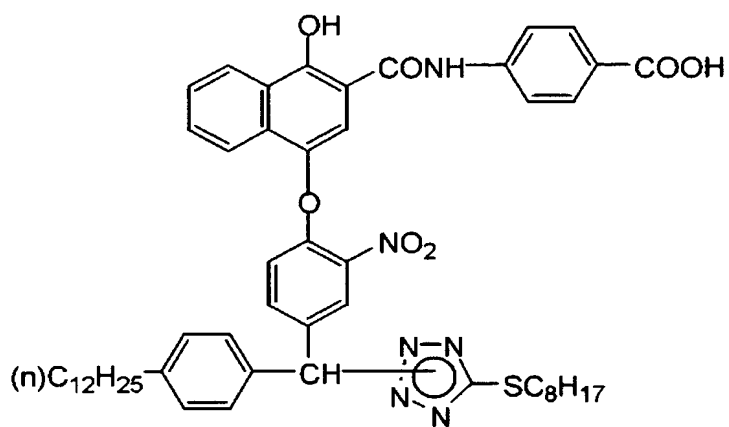
【0086】

【化 2 4】

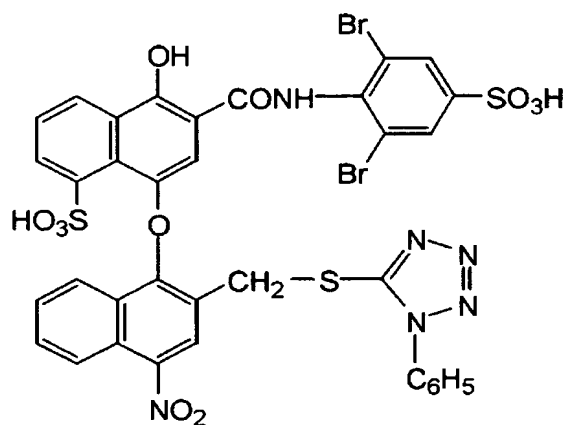
(15)



(16)



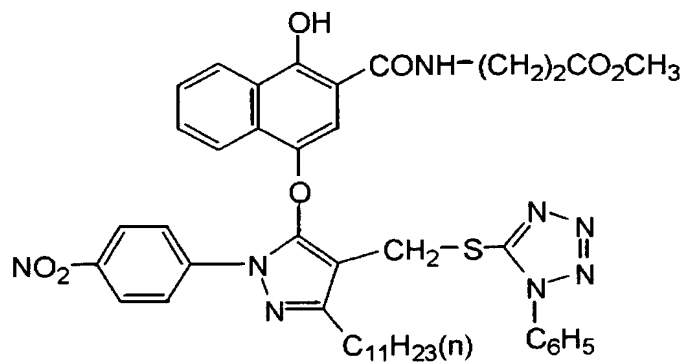
(17)



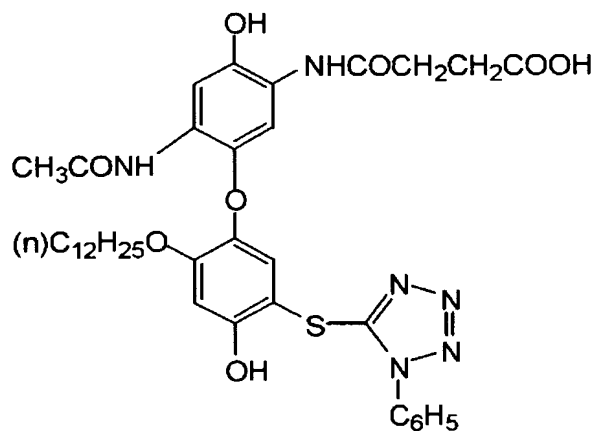
【0087】

【化 25】

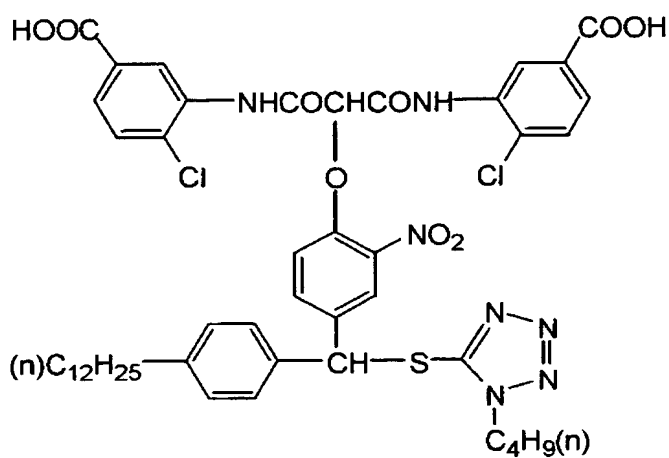
(18)



(19)



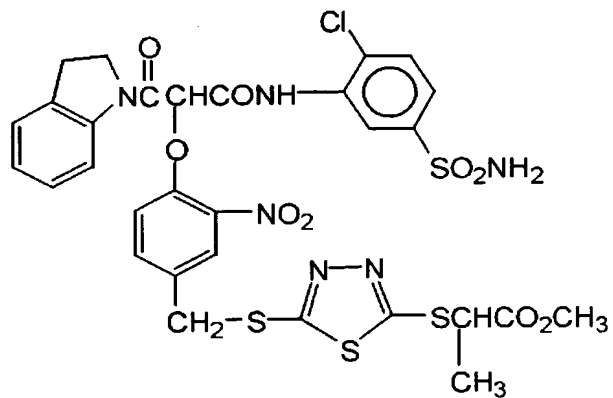
(20)



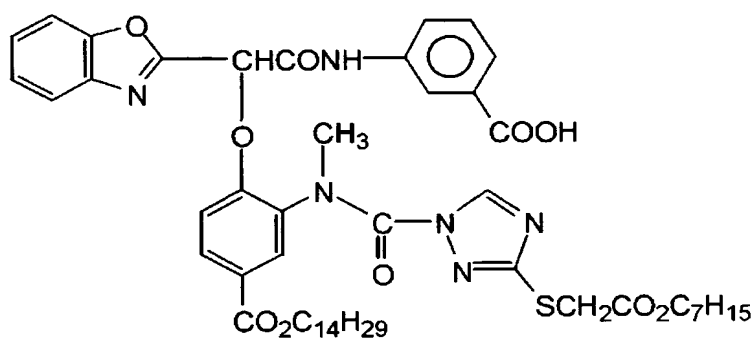
【0088】

【化 26】

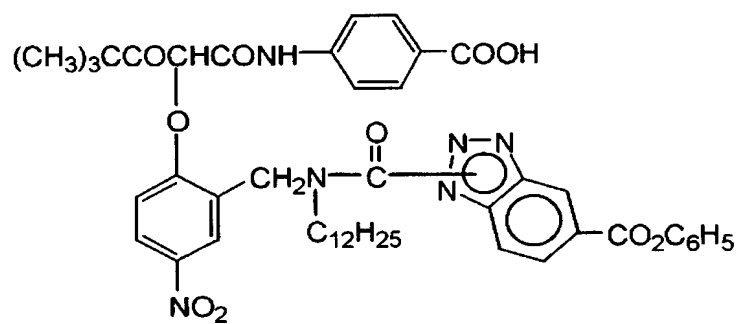
(21)



(22)

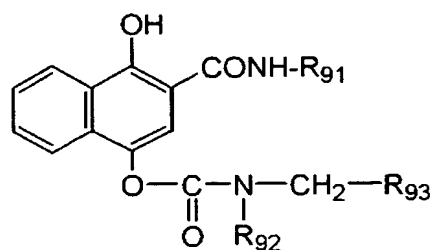


(23)



【0089】

【化 27】

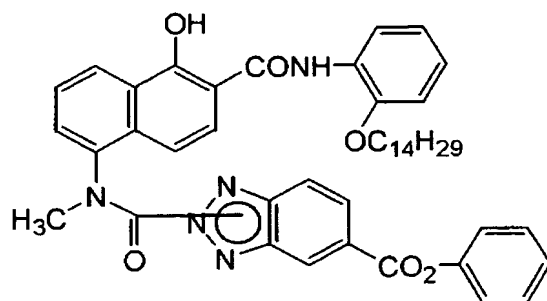


No.	R ₉₁	R ₉₂	R ₉₃
(24)	H	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{n})$	
(25)	H		
(26)	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$	
(27)	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		
(28)	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{n})$	
(29)	H		

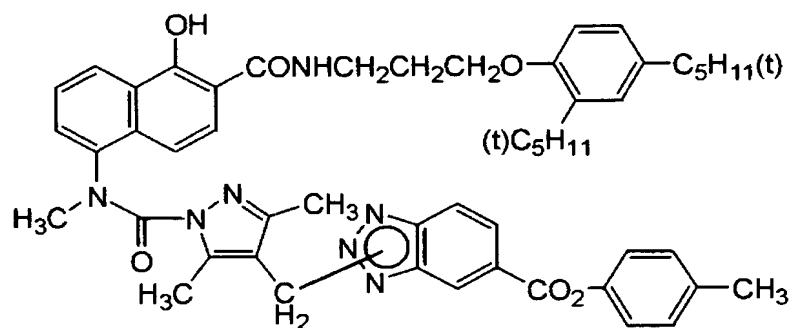
【0090】

【化 28】

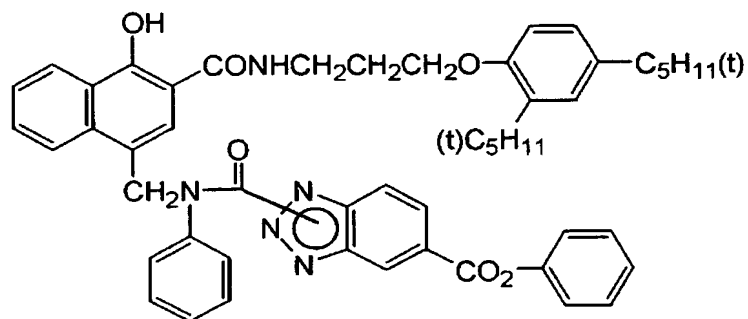
(30)



(31)



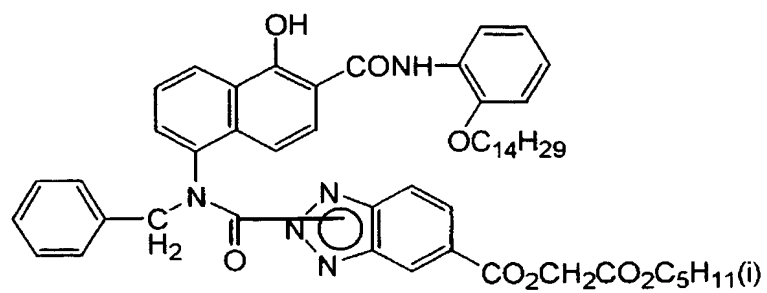
(32)



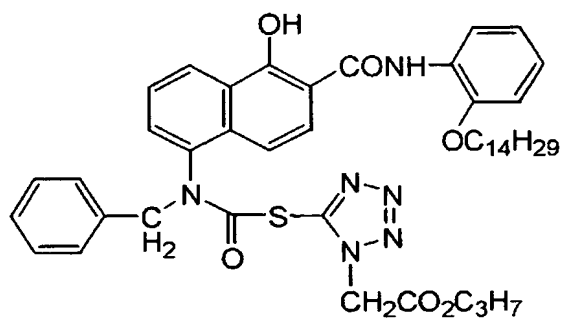
【0091】

【化 2 9】

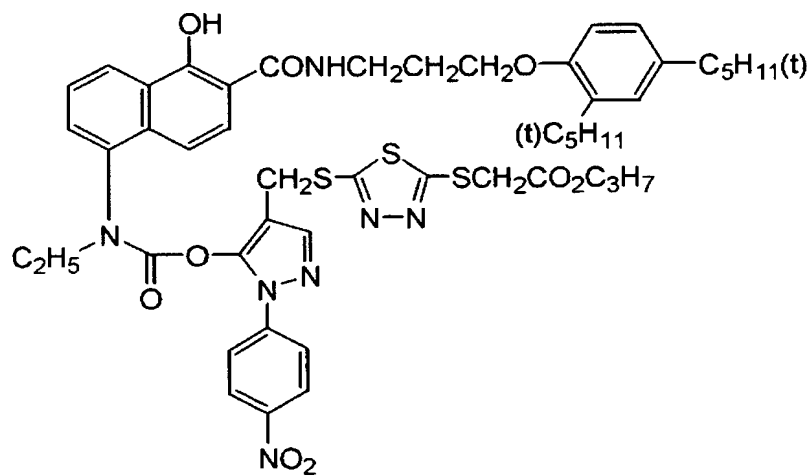
(33)



(34)



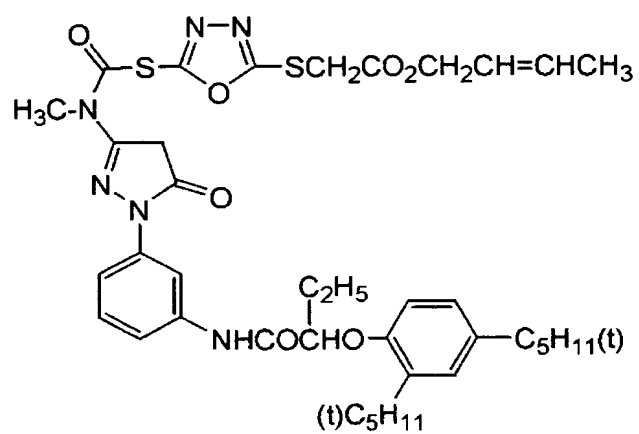
(35)



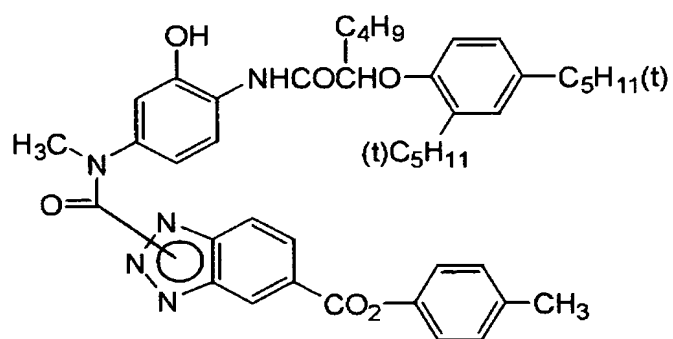
【 0 0 9 2 】

【化 30】

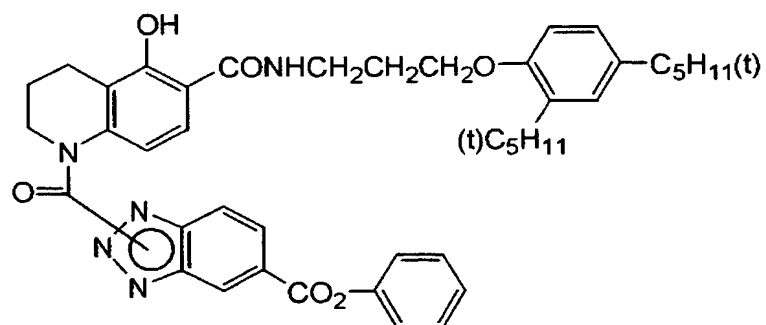
(36)



(37)



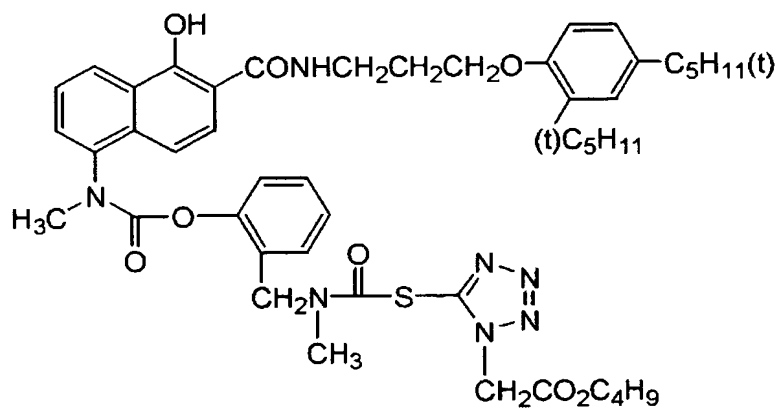
(38)



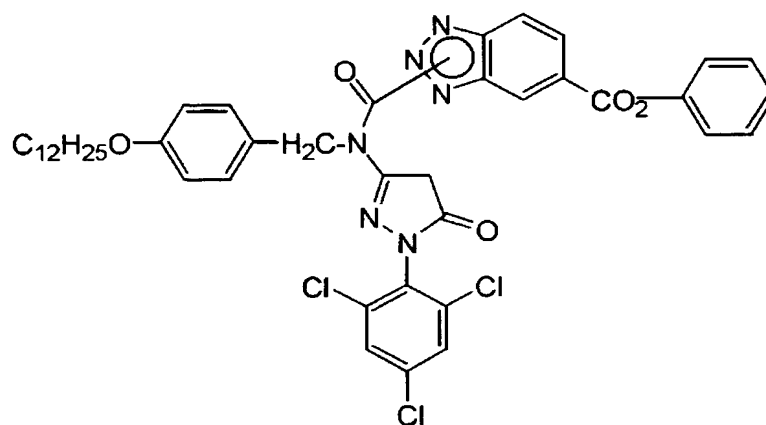
【0093】

【化 3 1】

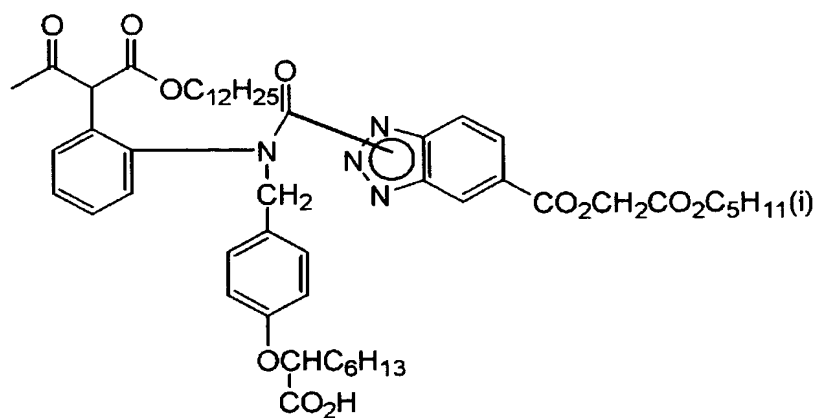
(39)



(40)



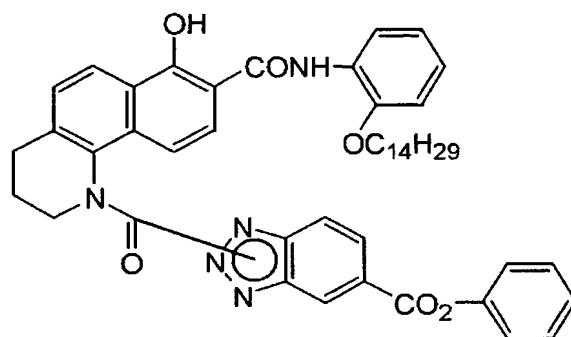
(41)



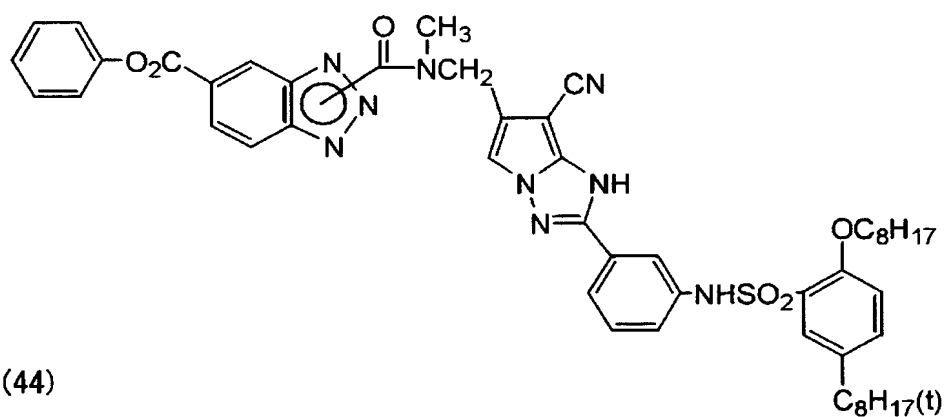
【0094】

【化 3 2】

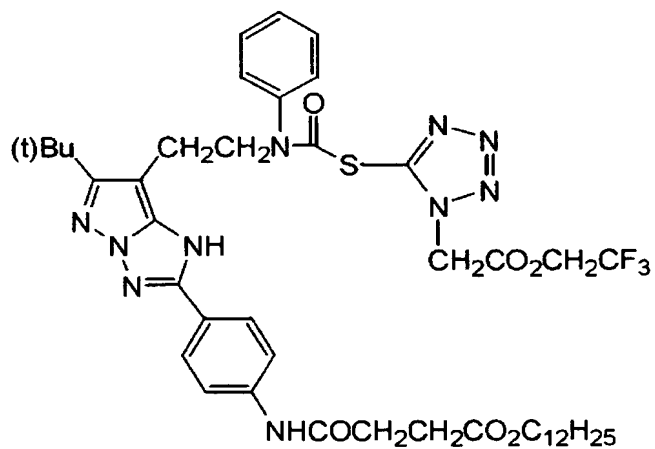
(42)



(43)



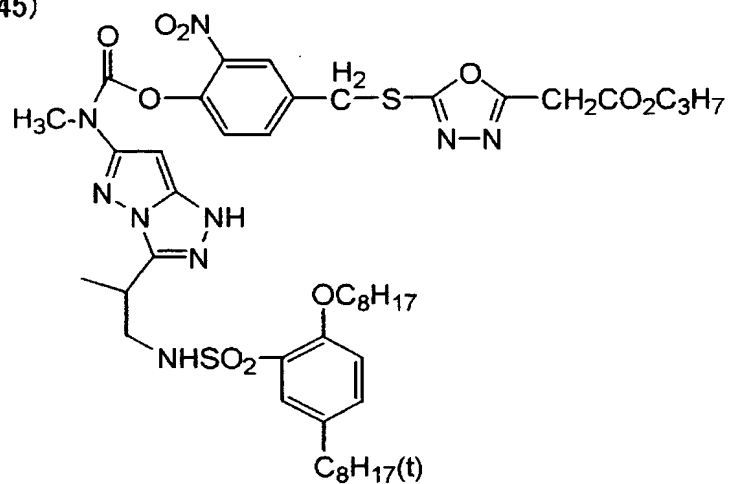
(44)



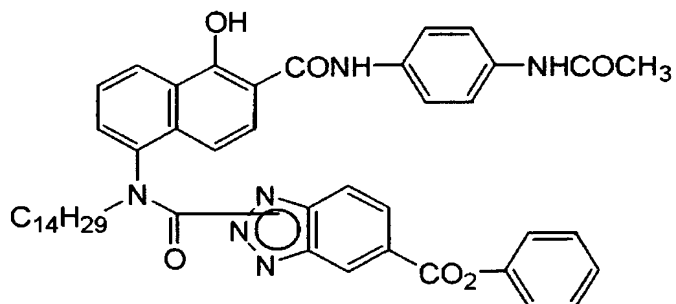
【0095】

【化 3 3】

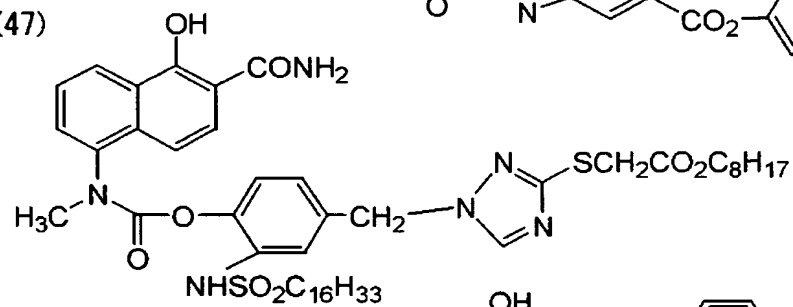
(45)



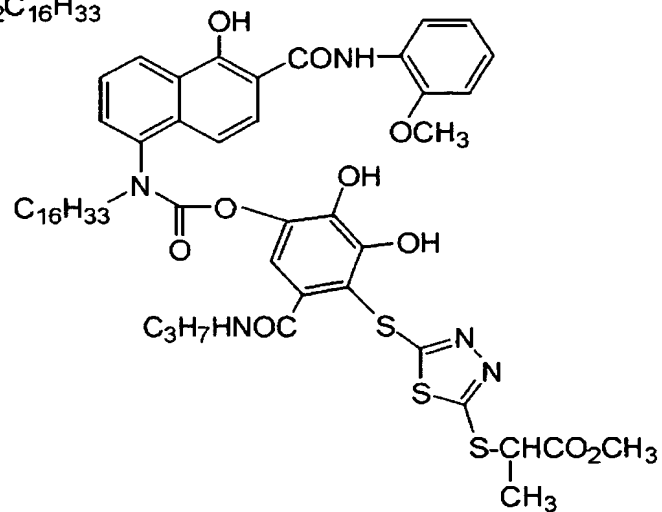
(46)



(47)



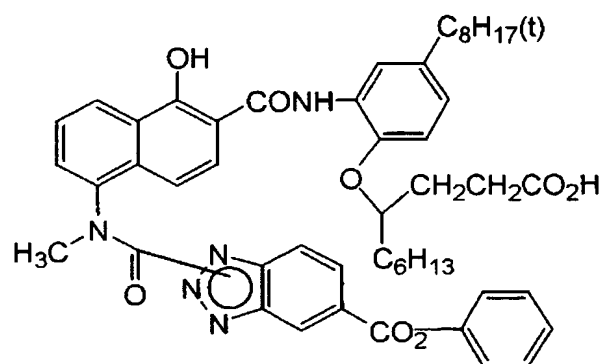
(48)



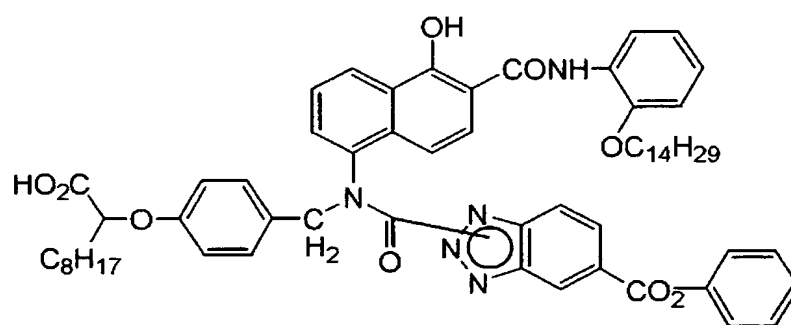
【0096】

【化 3 4】

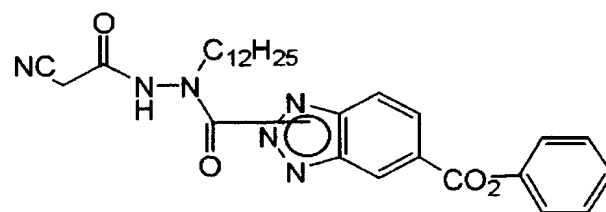
(49)



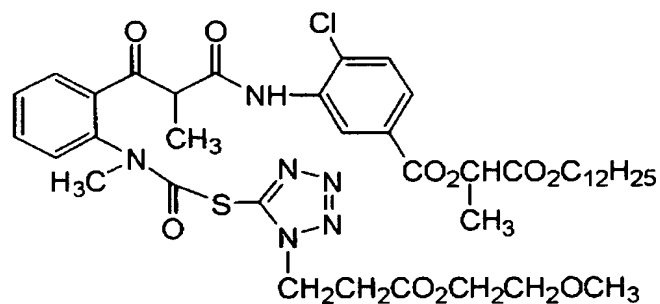
(50)



(51)



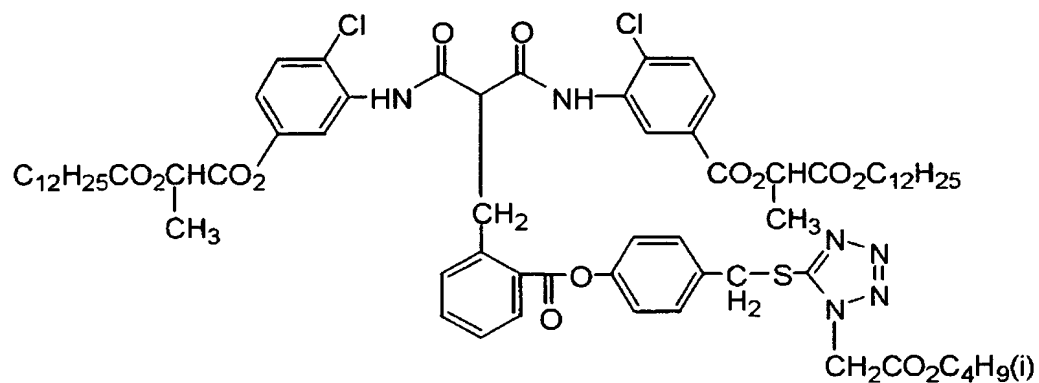
(52)



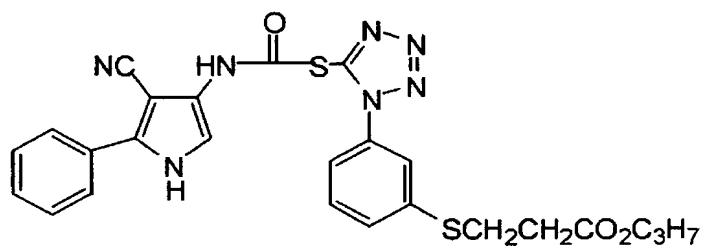
【0097】

【化 35】

(53)



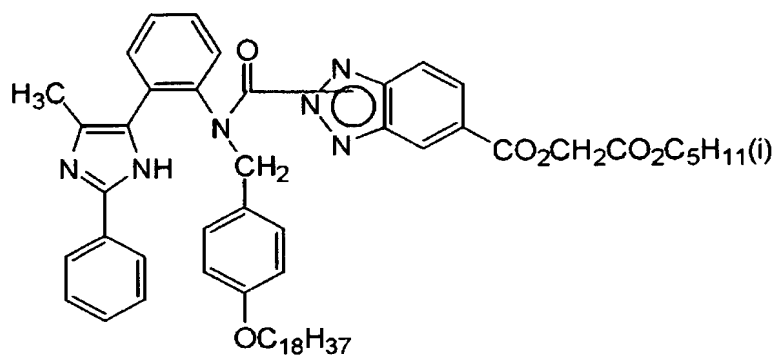
(54)



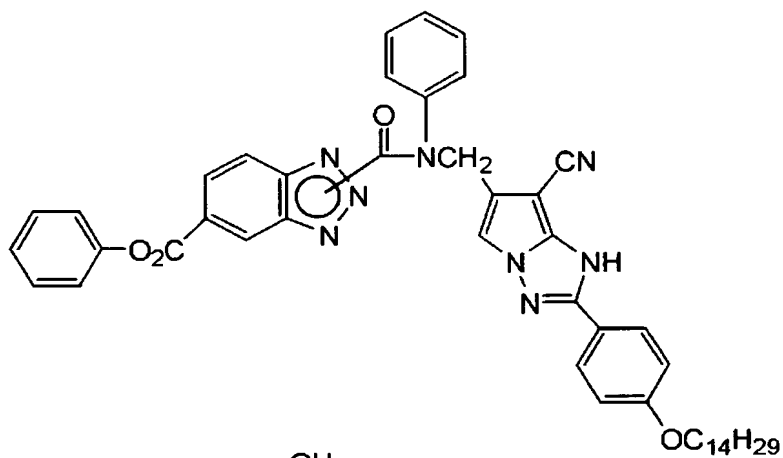
【0098】

【化 3 6】

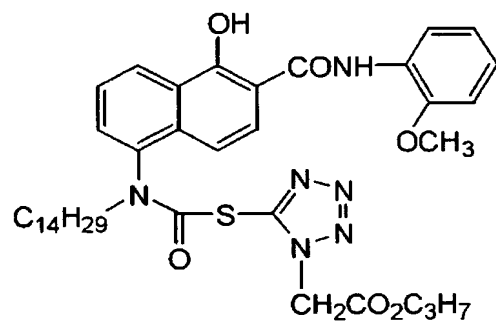
(55)



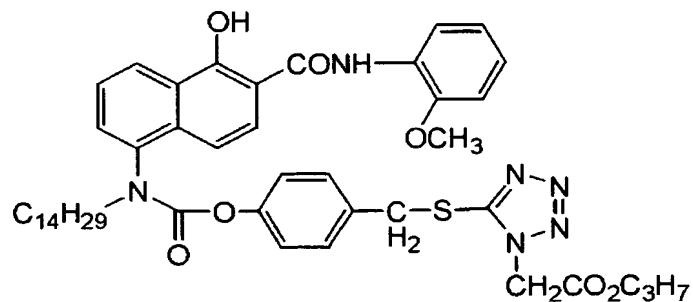
(56)



(57)



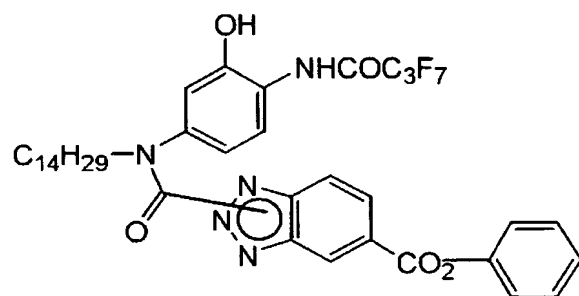
(58)



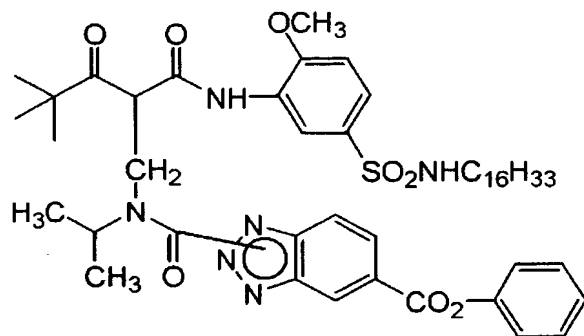
【0099】

【化 3 7】

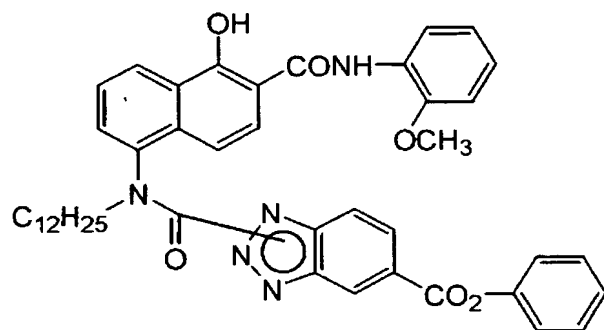
(59)



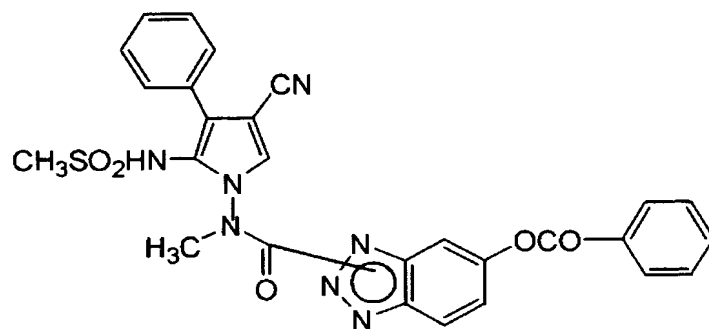
(60)



(61)



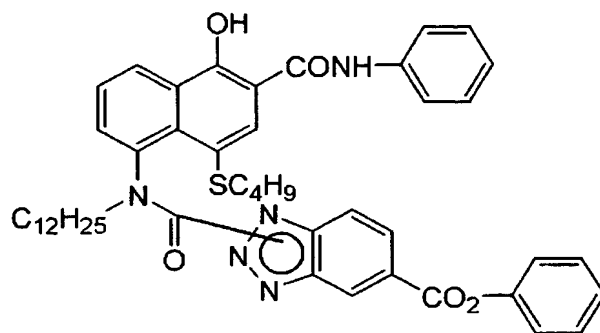
(62)



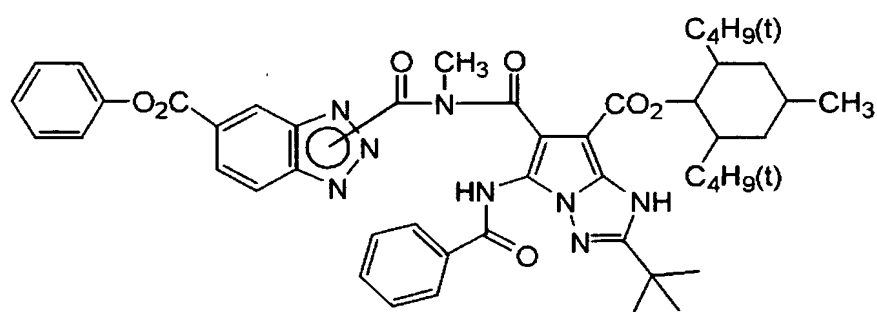
【0100】

【化 3 8】

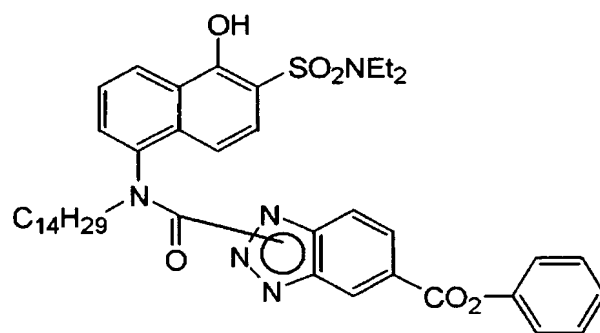
(63)



(64)



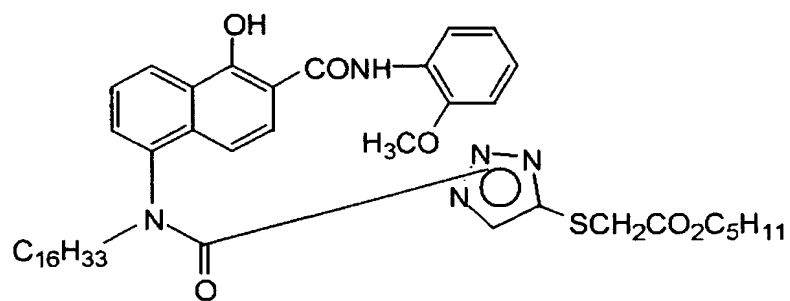
(65)



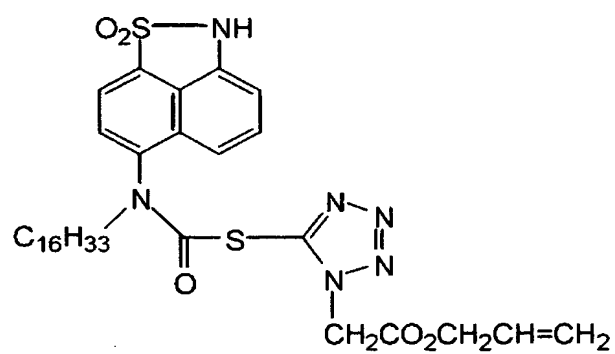
【0101】

【化 39】

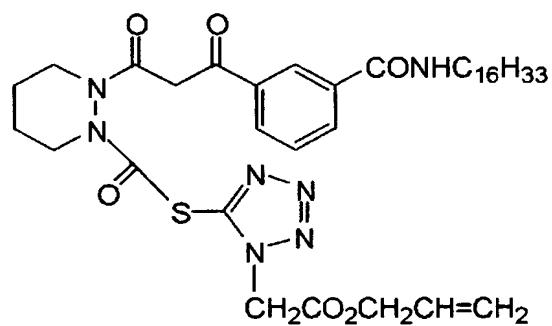
(66)



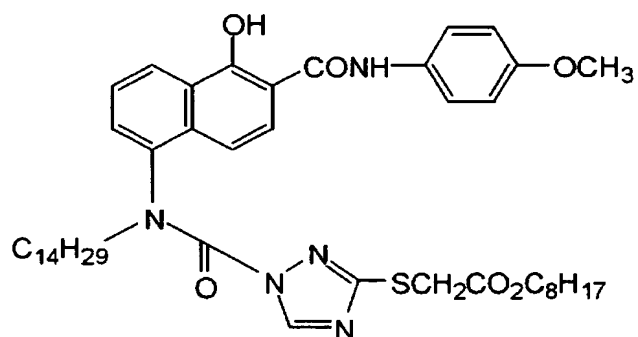
(67)



(68)



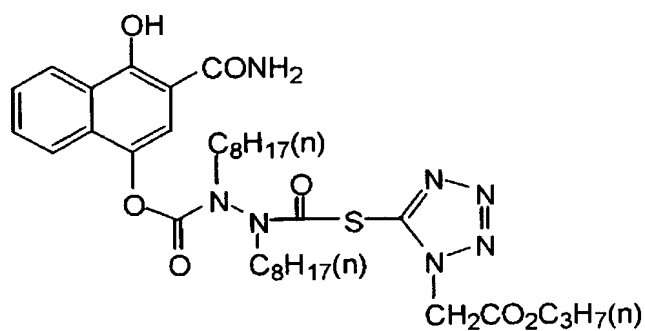
(69)



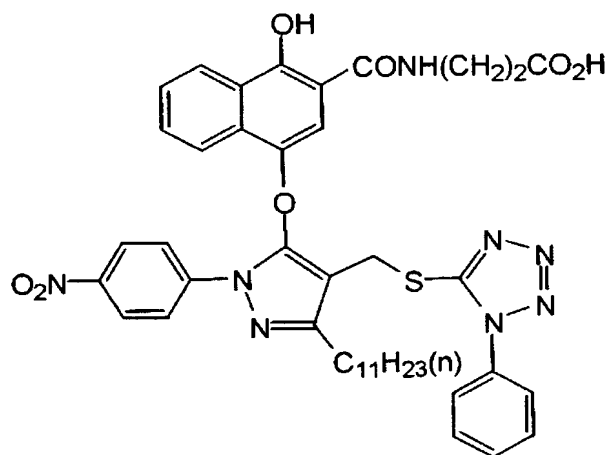
【0102】

【化 40】

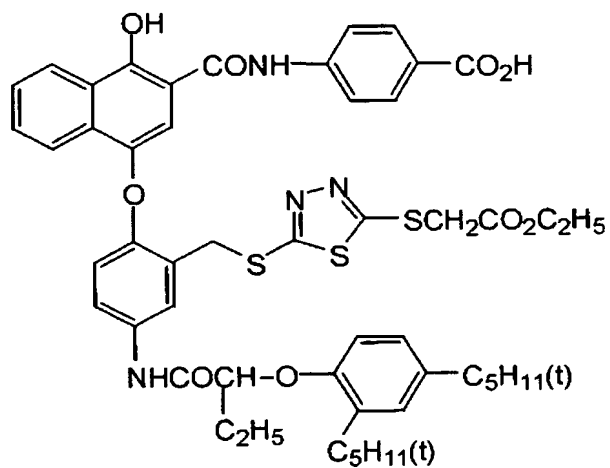
(70)



(71)



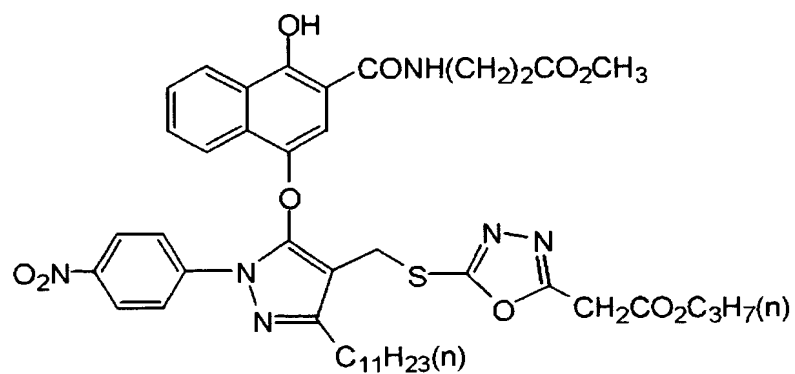
(72)



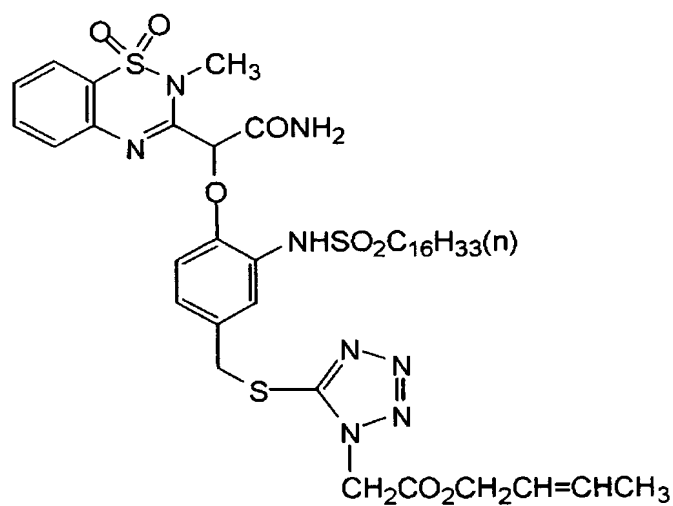
【0103】

【化 4 1】

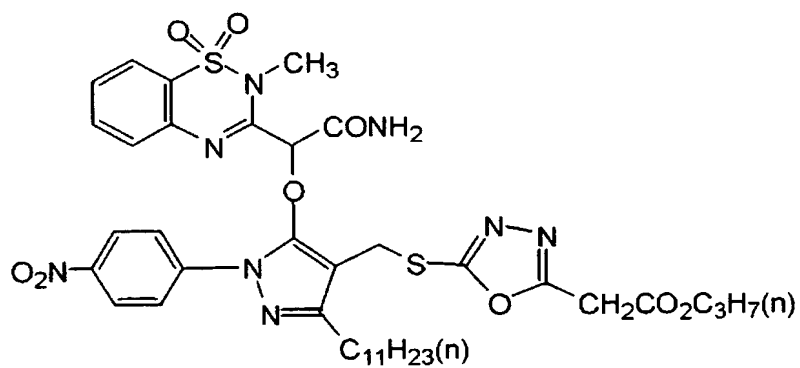
(73)



(74)



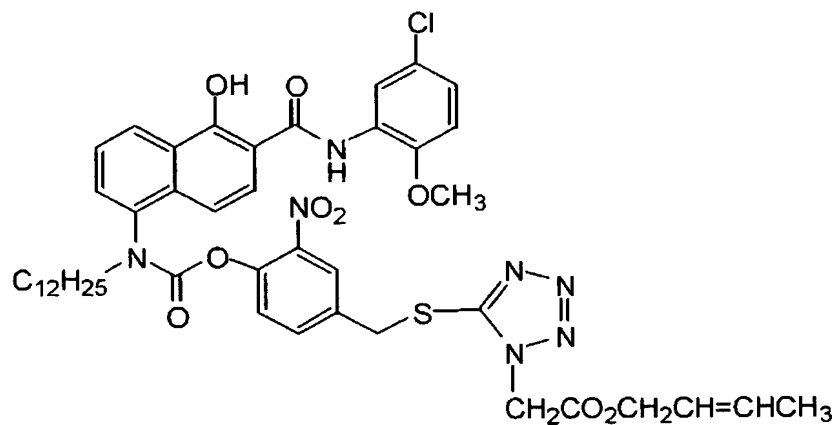
(75)



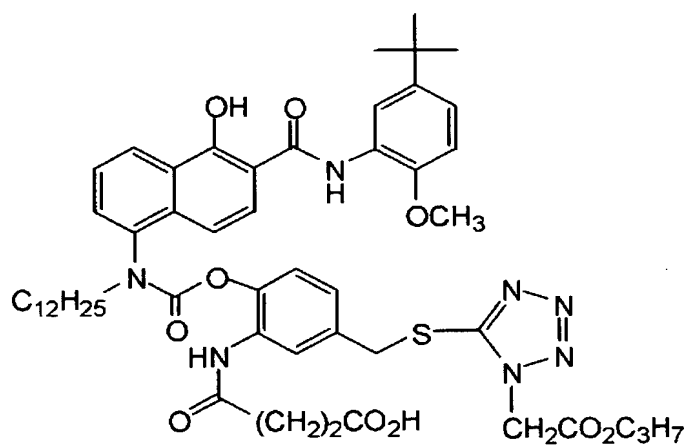
【 0 1 0 4 】

【化 4 3】

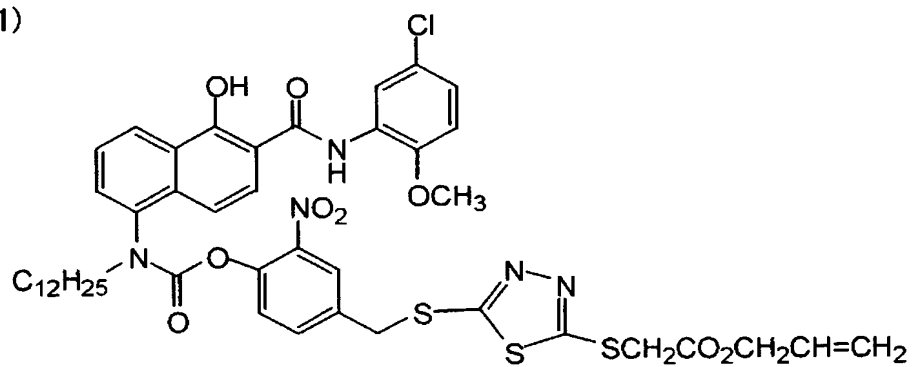
(79)



(80)



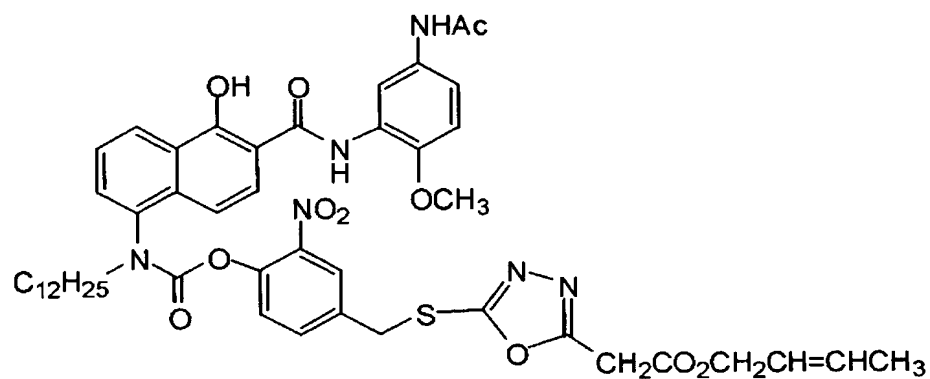
(81)



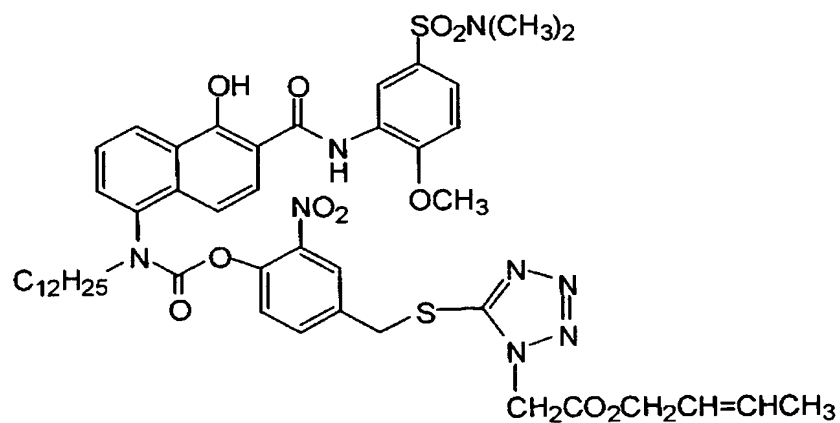
【 0 1 0 6 】

【化 4 4】

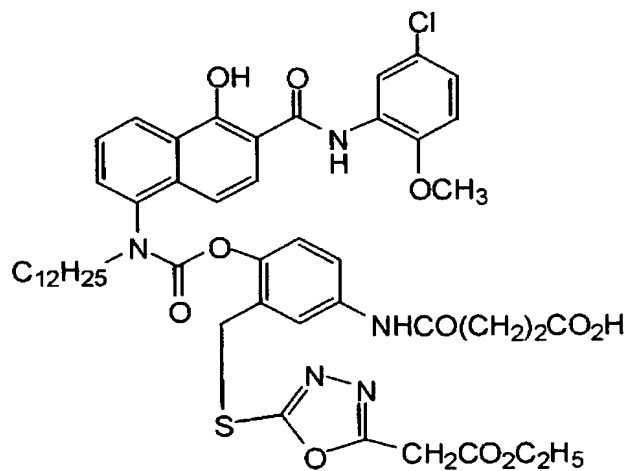
(82)



(83)

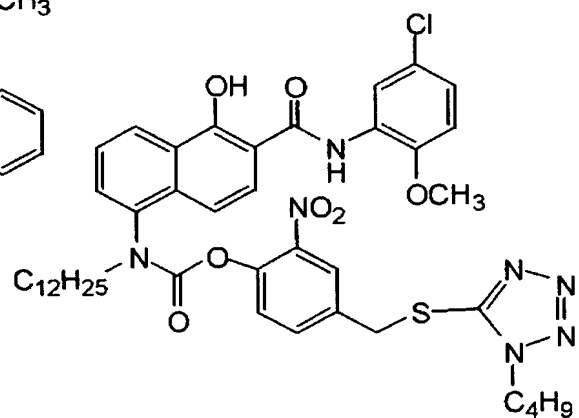
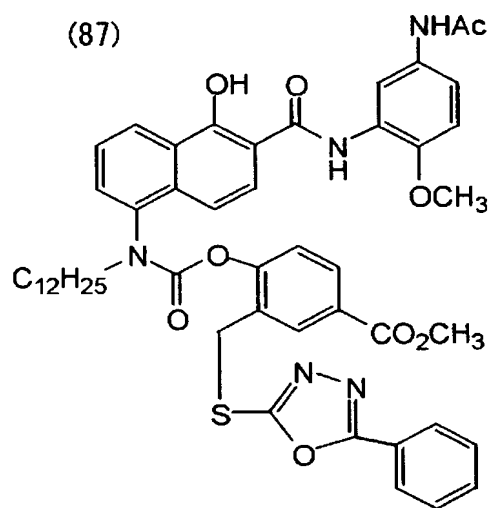
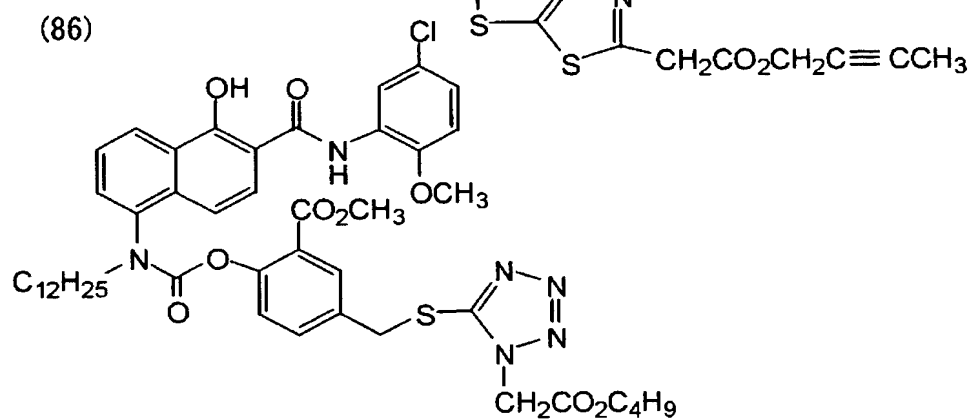
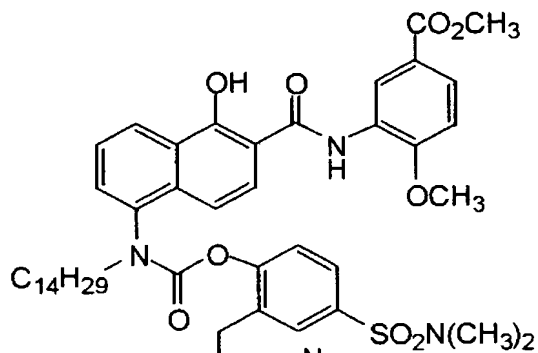


(84)



【0107】

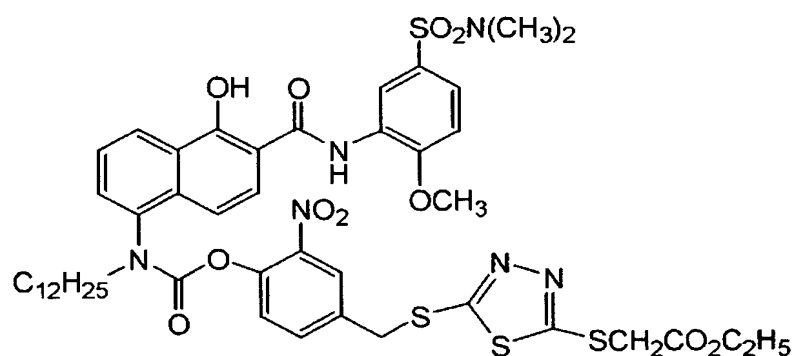
【化 4 5】



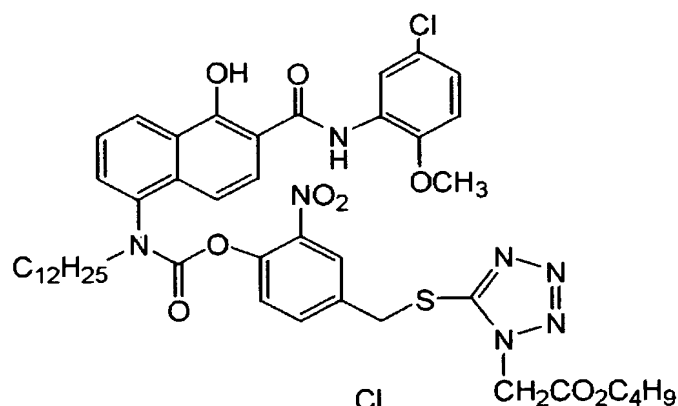
【 0 1 0 8 】

【化 4 6】

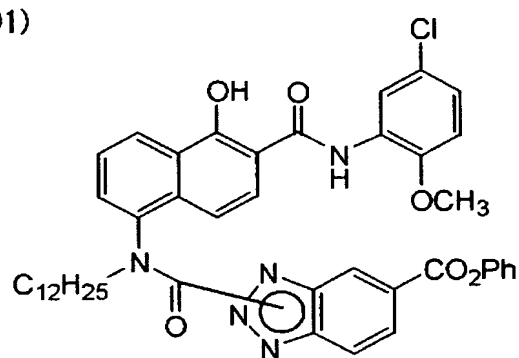
(89)



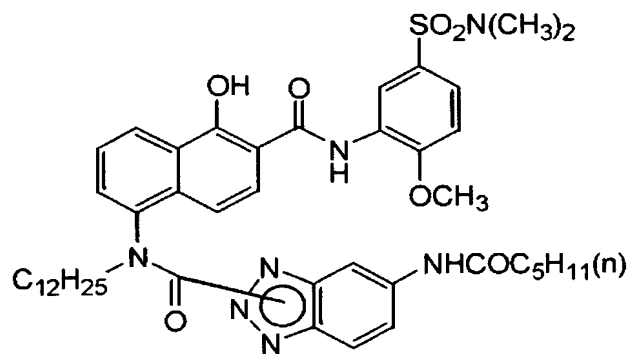
(90)



(91)



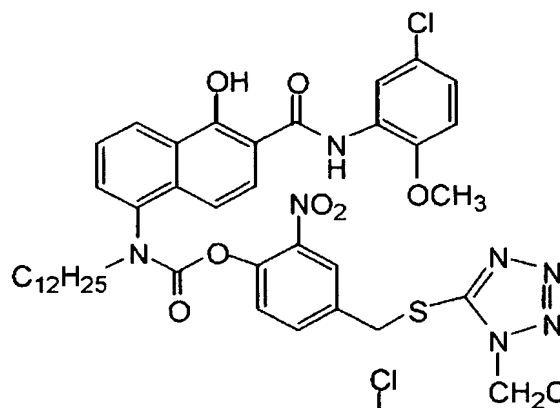
(92)



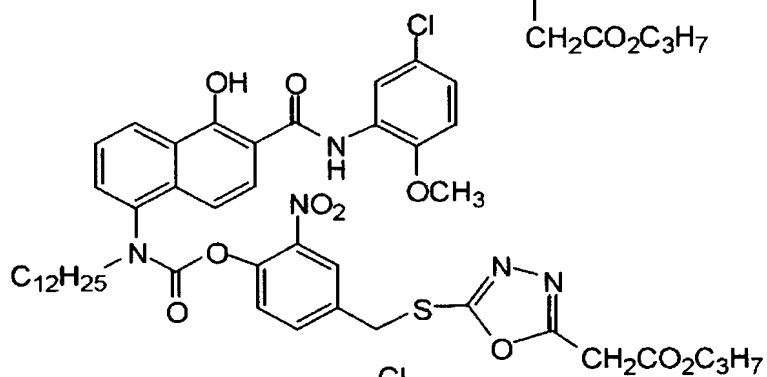
【0109】

【化 4 7】

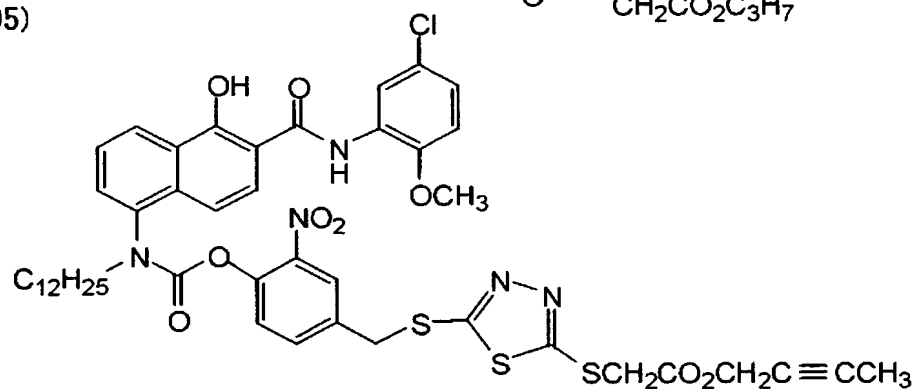
(93)



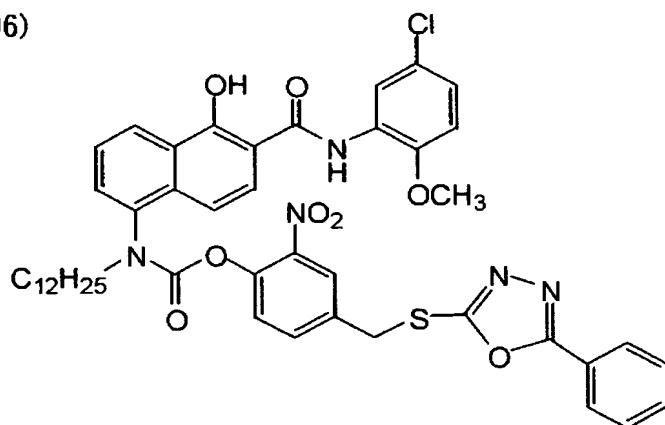
(94)



(95)



(96)



【0110】

本発明の現像抑制剤放出化合物は、コロイド銀含有層またはその隣接非感光性

層に添加することができる。現像抑制剤放出化合物の添加層は、コロイド銀含有層が好ましい。本発明の現像抑制剤放出化合物をコロイド銀含有層の隣接非感光性層に添加する場合の隣接非感光性層は、好ましくは感光性層に接している非感光性層である。具体的には、第 2 ハレーション防止層と赤感性層の間の非感応性層、または、第 1 ハレーション防止層、または、イエローフィルター層に添加することができる。

【0 1 1 1】

「コロイド銀」とは、コロイド状、または微小分散された原子状銀（金属銀）を指す。

【0 1 1 2】

可視光域の全体にわたって光を吸収するもの、あるいは、青光を吸収するものが代表例である。前者はハレーション防止として、後者はイエローフィルターとして用いられる。

【0 1 1 3】

これらのコロイド銀の製法は、従来から知られている方法、例えば、米国特許第 2, 6 8 8, 6 0 1 号に見られるように、ゼラチン溶液中で可溶性銀塩をハイドロキノンで還元する方法、ドイツ特許第 1, 0 9 6, 1 9 3 号に記載されてる難溶性銀塩をヒドラジンによって還元する方法、米国特許第 2, 9 2 1, 9 1 4 号に記載されているようにタンニン酸により銀に還元する方法、特開平 5 - 1 3 4 3 5 8 に記載されてるように無電解メッキによって銀粒子を形成する方法などを用いることが可能である。

【0 1 1 4】

コロイド銀含有非感光性層のコロイド銀塗布量の合計は、感光材料としての、ハレーション防止あるいは、イエローフィルター能を満足する塗布量であれば構わなく、染料などの有機化合物を使用する場合、コロイド銀塗布量を減ずること、または除去も可能であるが、少なくとも 1 層は、コロイド銀を有し、かつ、該コロイド銀含有層または、その隣接層に現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物を有することが必要である。

【0 1 1 5】

コロイド銀は、保護層、中間層のような非感光性層に添加することができる。

【0 1 1 6】

少なくとも 1 層に添加するコロイド銀の色はいずれでも構わない。

【0 1 1 7】

コロイド銀および、現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物を有する層に添加されるコロイド銀塗布量は、上記の感光材料に塗布されているコロイド銀の全部であっても一部であっても構わない。

【0 1 1 8】

現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物と、コロイド銀とを両方含む非感光性層中の現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物の塗布量は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/ m^2 が好ましい。

【0 1 1 9】

現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物と、コロイド銀とを両方含む非感光性層には、現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物以外の化合物を、さらに添加しても構わない。

【0 1 2 0】

例えば、カプラー、ハイドロキノン類、ヒドラジン類などのように現像主薬酸化体と反応する化合物を加えても構わない。

【0 1 2 1】

現像抑制剤もしくはその前駆体を放出する化合物と、コロイド銀とを両方含む非感光性層と感光性ハロゲン化銀乳剤層との間には、コロイド銀を含まない非感光性層が設置されていることが好ましい。

【0 1 2 2】

このコロイド銀を含まない非感光性層には、カプラー、ハイドロキノン類、ヒドラジン類などのように現像主薬酸化体と反応する化合物を加えることが好ましい。この場合、現像主薬酸化体との反応の結果に生成する物質は、実質的に発色しないことが好ましい。

【0 1 2 3】

次に、本発明のヘテロ原子を最低 3 個有する化合物（化合物（B））について

述べる。ここでヘテロ原子とは炭素又は水素以外のいずれの原子をも包含するが、窒素、イオウ、リン、酸素が好ましい。

【0124】

本発明の化合物（B）が複素環である場合には、ヘテロ原子は環系の構成部分に3個以上存在する、あるいは少なくとも1個のヘテロ原子が環系の構成部分に存在し、環系に対して外部、少なくとも1つの非共役単結合により環系から分離した位置、又は環系のさらなる置換基の一部分に少なくとも2個以上のヘテロ原子が存在することを意味する。

【0125】

本発明において感光材料の写真感度が増加するとは、 $S_{0.2}$ が0.02以上増加することを示し、0.03以上増加することが好ましく、0.04以上増加することがより好ましい。 $S_{0.2}$ とは、実施例1に記載の現像処理方法にて現像した感光材料においてかぶり+0.2の濃度を与える露光量の逆数の対数値を示す。この値がヘテロ原子を少なくとも3個以上有する化合物を含有しない場合に比較して含有する場合に0.02以上高いことを示す。

【0126】

本発明の化合物（B）は、感光材料中のハロゲン化銀感光性層、非感光性層のいずれに用いてもよいが、ハロゲン化銀感光性層に用いることが好ましい。

ハロゲン化銀感光性層に用いる場合、感光性層が感度の異なる複数の層に分かれている場合、どの感度の層に用いてもよいが、高感度層に用いることが好ましい。

非感光性層に用いる場合には赤感性層と緑感性層又は緑感性層と青感性層の間に位置する中間層に用いることが好ましい。

【0127】

化合物（B）を感光材料中に添加する方法に特に規定はないが、高沸点有機溶媒等とともに乳化分散する方法、固体分散、メタノールなどの有機溶媒に溶解して塗布液に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤の調製時に添加する方法などがあるが、乳化分散により感材に導入することが好ましい。

【0128】

化合物（B）をそのままの形で感材に導入する方法も好ましいが、現像主薬酸化体と反応してヘテロ原子を最低 3 個有する化合物の残基を放出する化合物を感材に導入する方法も好ましく、該化合物も化合物（B）の範囲に含まれる。

【0 1 2 9】

化合物（B）の添加量に特に制限はないが、 $0.1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ がより好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が特に好ましい。化合物（B）が、現像主薬酸化体と反応してヘテロ原子を最低 3 個有する化合物の残基を放出する化合物である場合の添加量は、ヘテロ原子を最低 3 個有する化合物量に換算したとき上記範囲内になるような添加量とすることができる。

【0 1 3 0】

感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いる場合は、同一層中の銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルがより好ましい。

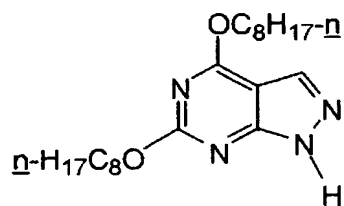
【0 1 3 1】

以下に、本発明の化合物（B）の化合物例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

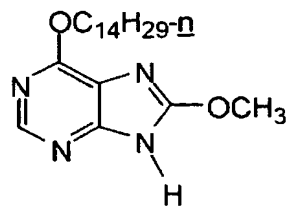
【0 1 3 2】

【化 4 8】

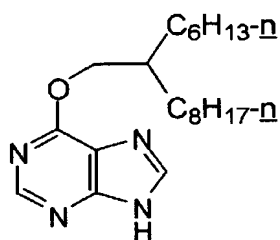
HET-1



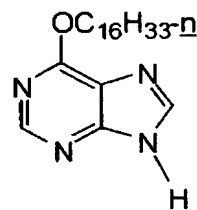
HET-4



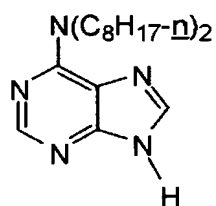
HET-2



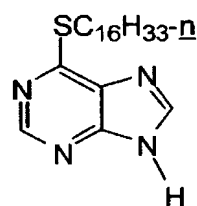
HET-5



HET-3



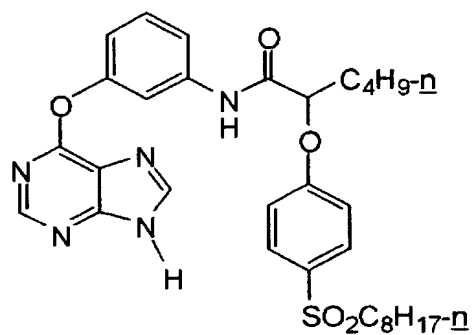
HET-6



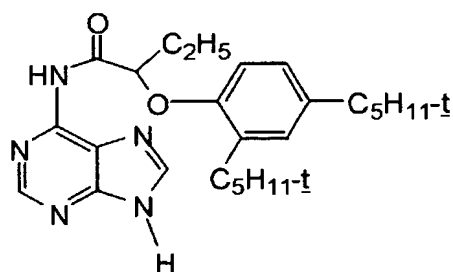
【 0 1 3 3 】

【化 4 9】

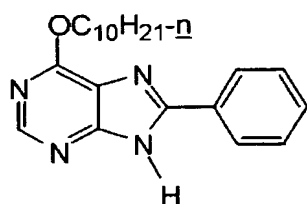
HET-7



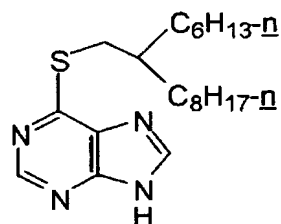
HET-10



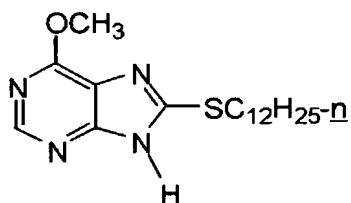
HET-8



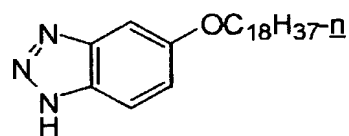
HET-11



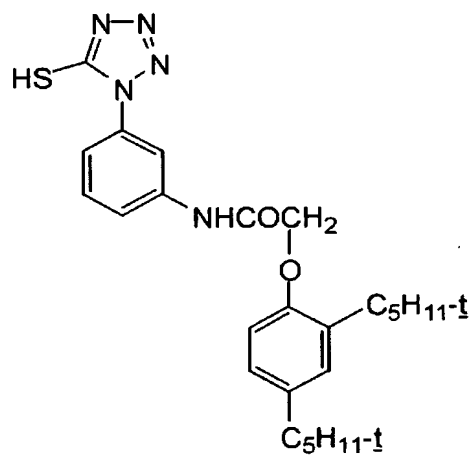
HET-9



HET-12



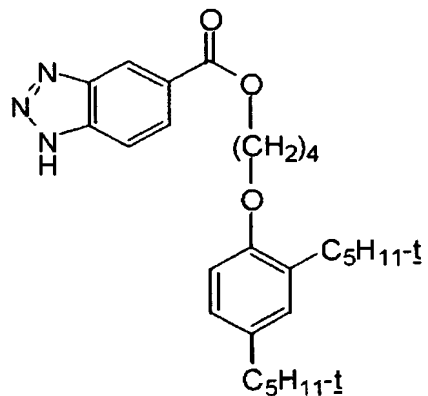
HET-13



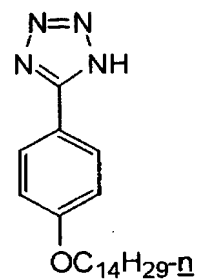
【0134】

【化 50】

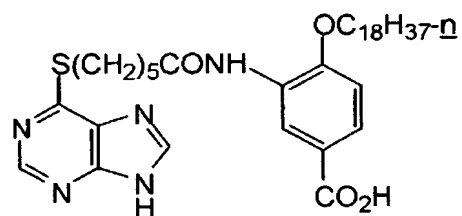
HET-14



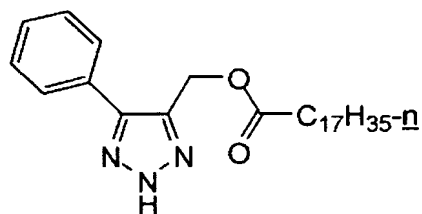
HET-17



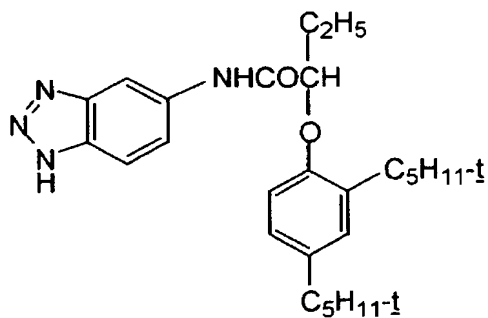
HET-15



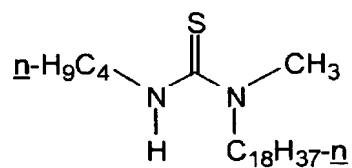
HET-18



HET-16



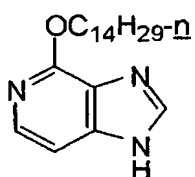
HET-19



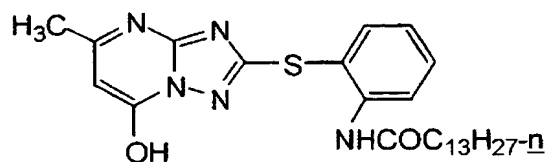
【0135】

【化 5 1】

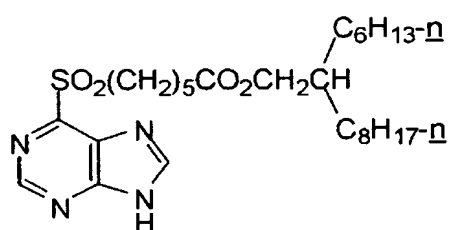
HET-20



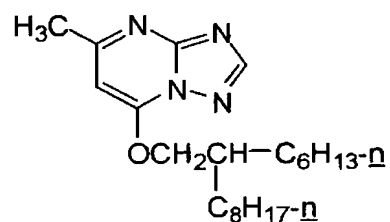
HET-23



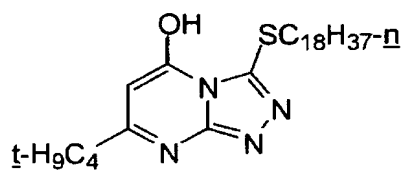
HET-21



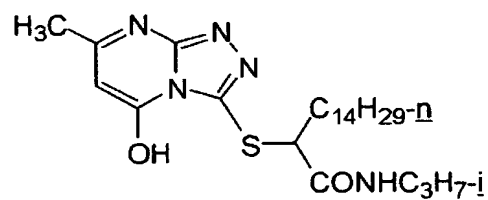
HET-24



HET-22



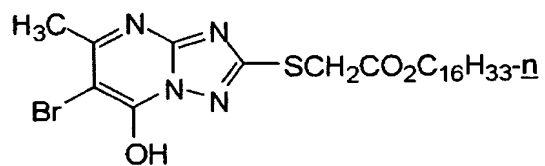
HET-25



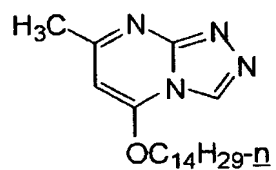
【 0 1 3 6 】

【化 5 2】

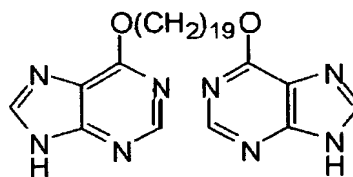
HET-26



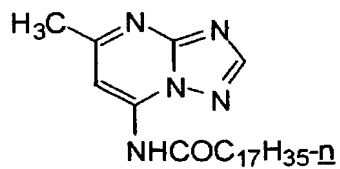
HET-27



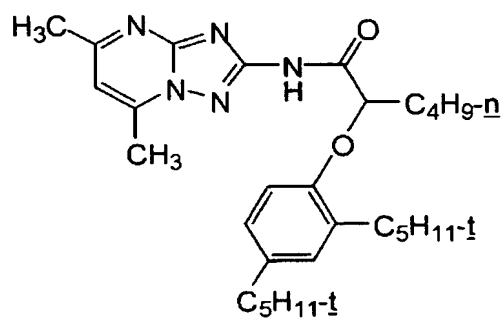
HET-29



HET-28



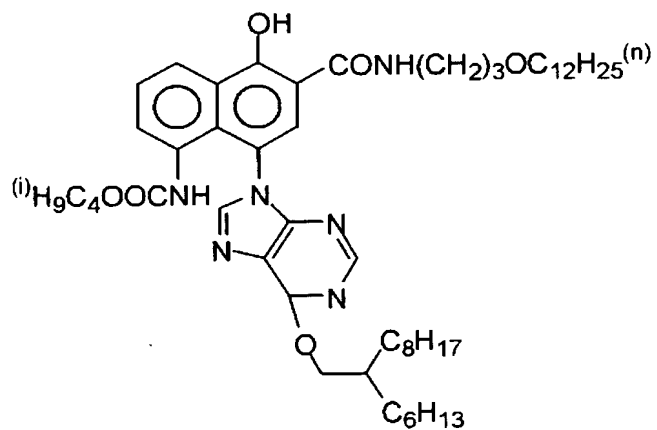
HET-30



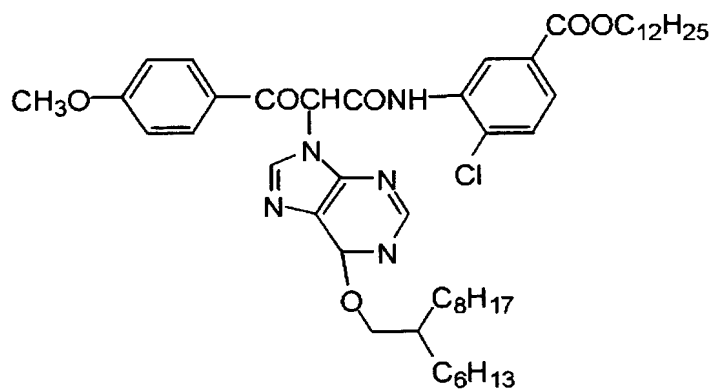
【0 1 3 7】

【化 5 3】

HET-31



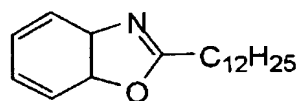
HET-32



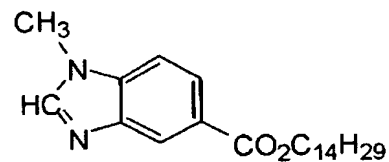
【0 1 3 8】

【化 5 4】

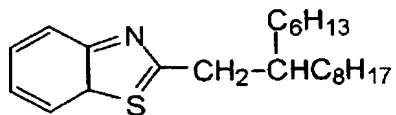
HET-33



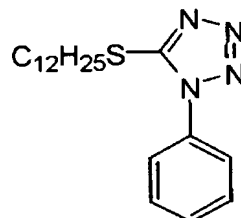
HET-39



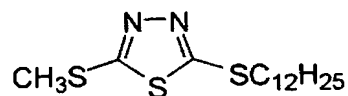
HET-34



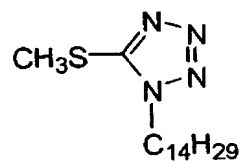
HET-40



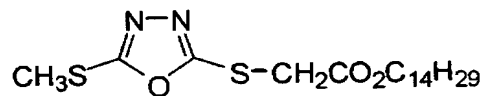
HET-35



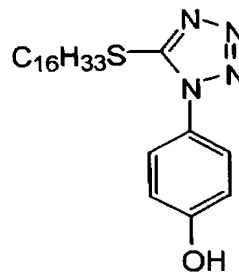
HET-41



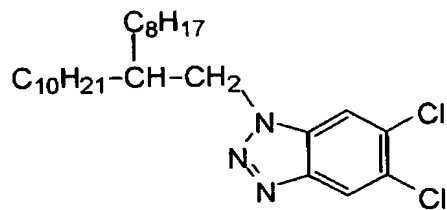
HET-36



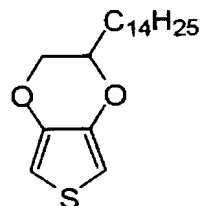
HET-42



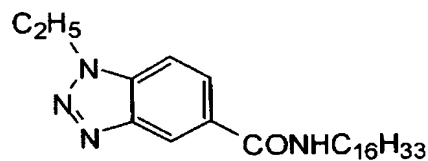
HET-37



HET-43



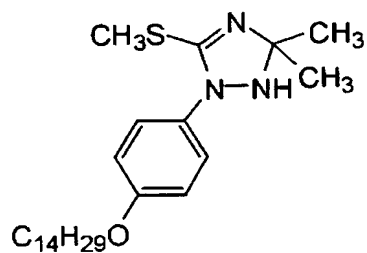
HET-38



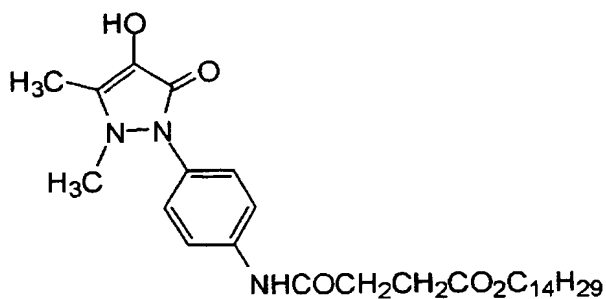
【 0 1 3 9 】

【化 5 5】

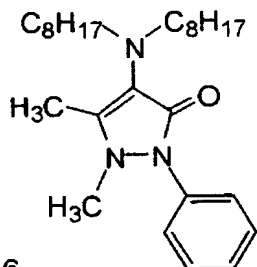
HET-44



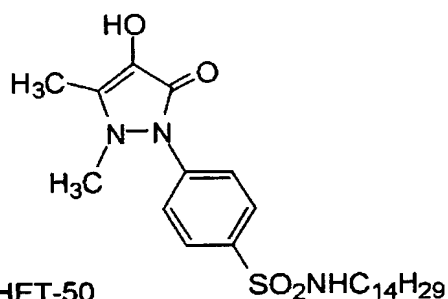
HET-48



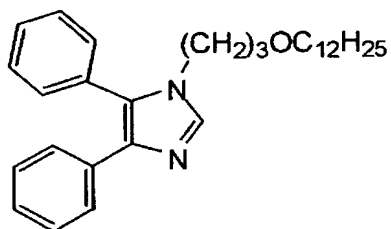
HET-45



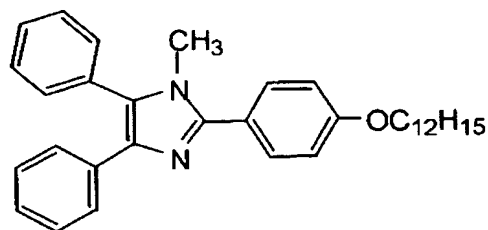
HET-49



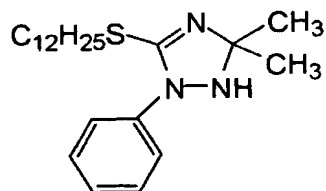
HET-46



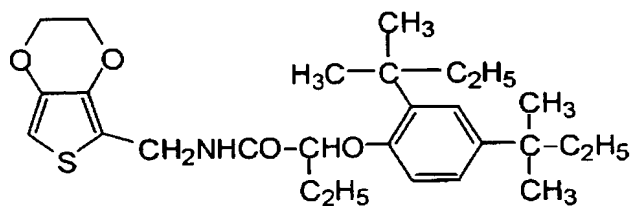
HET-50



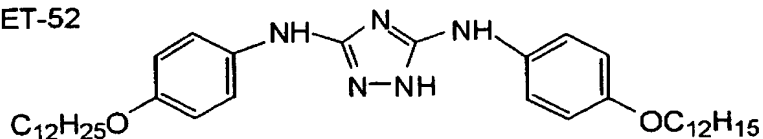
HET-47



HET-51



HET-52

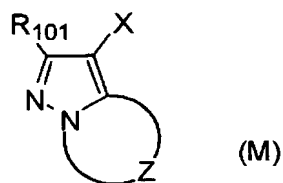


【0140】

一般式 (M) もしくは一般式 (C) で表される化合物について述べる。

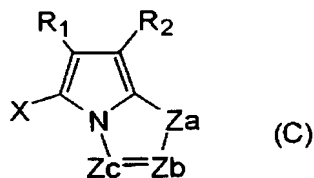
【0141】

【化56】



【0142】

【化57】



【0143】

一般式 (M) 中、 R_{101} は、水素原子または、置換基を表す。Z は、窒素原子を 2 から 4 個含む 5 員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

【0144】

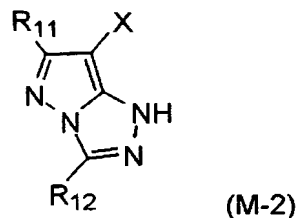
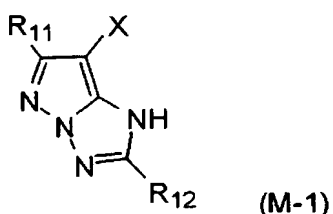
一般式 (C) 中、Za は、 $-NH-$ または、 $-CH(R_3)-$ を表し、Zb 及び Zc は、それぞれ $-C(R_4)=$ 、または、 $-N=$ を表す。R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上、1.0 以下の電子吸引性基を表す。R₄ は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式の中に 2 つの R₄ が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。X は、水素原子、若しくは置換基を表す。

【0145】

以下、本化合物について詳細に説明する。式 (M) で表される骨格のうち好ましい骨格は、1H-ピラズロ[1, 5-b][1, 2, 4]トリアゾール、1H-ピラズロ[5, 1-c][1, 2, 4]トリアゾールであり、それぞれ式 (M-1) 及び式 (M-2) で表される。

【0146】

【化58】



【0147】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は、置換基を表し、 X は、水素原子若しくは、置換基を表す。

【0148】

式 (M-1) 若しくは (M-2) における置換基 R_{11} 、 R_{12} 、 X について詳しく説明する。

R_{11} は、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、弗素原子）、アルキル基（炭素数1～60。例えば、メチル、エチル、プロピル、i s o -ブチル、t -ブチル、t -オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、ウンデシル、ペンタデシル、n -ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル）、アルケニル基（炭素数2～60。例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（炭素数5～60。例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t -ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル）、アリール基（炭素数6～60。例えば、フェニル、p -トリル、ナフチル）、アシルアミノ基（炭素数2～60。例えば、アセチルアミノ、n -ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-t -アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド)、スルホンアミド基（炭素数1～60。例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、ウレイド基（炭素数2～60。例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n -オクチルアミノカルボニルアミノ)、ウレタン基（炭素数2～60。例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アルコキシ基（炭素数1～60

。例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、*n*-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(炭素数6~60。例えば、フェノキシ、2,4-ジ-*t*-アミルフェノキシ、4-*t*-オクチルフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(炭素数1~60。例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(炭素数6~60。例えば、フェニルチオ、4-ドデシルオキシフェニルチオ)、アシル基(炭素数1~60。例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基(炭素数1~60。例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基(炭素数1~60。例えば、*N,N*-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基(炭素数0~60。例えば、*N,N*-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基(炭素数1~60。例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基(炭素数6~60。例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ)、複素環基(炭素数0~60。好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3~8、より好ましくは5~6であり、例えば、後述するXの項で例示する基)、アシルオキシ基(炭素1~60。例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリスチルオキシ、ベンゾイルオキシ)などが挙げられる。

【0149】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものや、可能な場合は縮合環を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。また、縮合環としては、ベンゼン等が挙げ

られる。

【0150】

これらの置換基のうち、好ましい R_{11} としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。特に好ましくは、分岐のアルキル基である。

【0151】

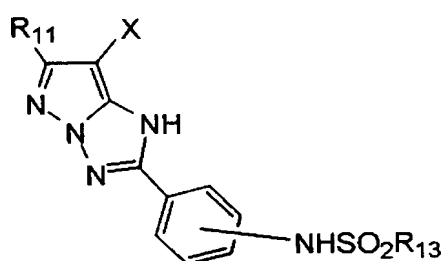
R_{12} は、 R_{11} について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【0152】

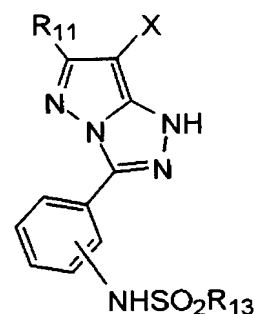
より好ましくは、置換アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基であり、一般式(M-3)、(M-4)で表される化合物が好ましい。一般式(M-3)及び(M-4)において、 $-NH SO_2 R_{13}$ の置換位置に特に制限はないが、*m*-及び*p*-位が好ましく、*p*-位がより好ましい。

【0153】

【化59】



(M-3)



(M-4)

【0154】

式中、 R_{11} 、 X は、一般式(M-1)、(M-2)と同義であり、 R_{13} は、置換基を表す。 R_{13} の置換基としては、先に R_{11} として列挙した置換基が挙げられる。置換基として好ましくは、置換アリール基、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。この場合の置換基としては、先に R_{11} として列挙した置換基が挙げ

られる。

【0155】

Xは、水素原子若しくは置換基を表し、置換基としては、先にR₁₁とし列挙した置換基が挙げられる。Xの置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基若しくは、現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、アルコキシ基（エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メタンスルホニルエトキシ、パーフルオロプロポキシ等）、アリアルオキシ基（4-カルボキシフェノキシ、4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ、4-メタンスルホニル-3-カルボキシフェノキシ、2-メタンスルホニル-4-アセチルスルファモイルフェノキシ等）、アシルオキシ基（アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、スルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ等）、アシルアミノ基（ヘプタフルオロブチリルアミノ等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド等）、アルコキシカルボニルオキシ基（エトキシカルボニルオキシ等）、カルバモイルオキシ基（ジエチルカルバモイルオキシ、ピペリジノカルボニルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等）、アルキルチオ基（2-カルボキシエチルチオ等）、アリアルチオ基（2-オクチルオキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-（2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ）ブチリルアミノフェニルチオ等）、複素環チオ基（1-フェニルテトラゾリルチオ、2-ベンズイミダゾリルチオ等）、複素環オキシ基（2-ピリジルオキシ、5-ニトロ-2-ピリジルオキシ等）、5員もしくは6員の含窒素複素環基（1-トリアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ベンゾトリアゾリル、2-フェニルカルバモイル-1-イミダゾリル、5, 5-ジメチルヒダントイン-3-イル、1-ベンジルヒダントイン-3-イル、5, 5-ジメチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン-3-イル、プリン等）、アゾ基（4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ等）等を挙げることができる。

【0156】

Xの置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバ

モイル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、アルキル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、置換アリーロキシ基、置換アリールチオ基、アルキルチオ基または、1-ピラゾリル基である。

【0157】

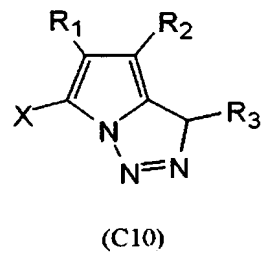
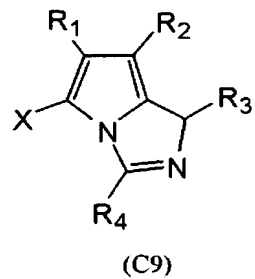
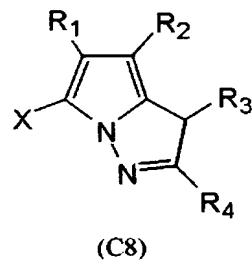
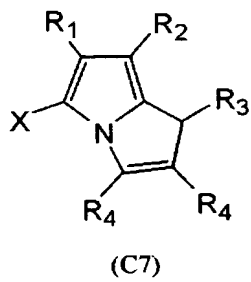
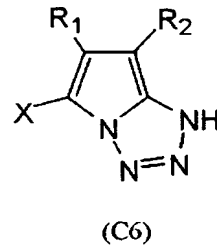
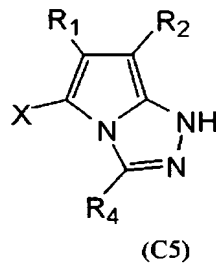
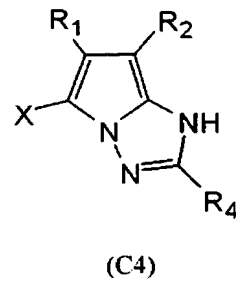
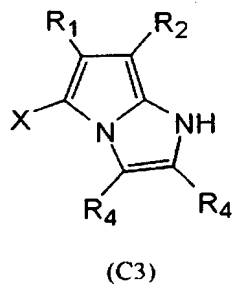
前記一般式(M-1)、(M-2)で表される、本発明に好ましく使用される化合物は、R₁₁、R₁₂を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。本発明において、好ましくは、一般式(M-1)であり、更に一般式(M-3)がより好ましい。

【0158】

次に、一般式(C)について説明する。本発明の一般式(C)において具体的には、下記一般式(C3)～(C10)で表わされる。

【0159】

【化 60】



【0160】

式中、 $R_1 \sim R_4$ 、及びXは、一般式(C)におけるそれぞれと同義である。

【0161】

本発明において、一般式 (C 3)、(C 4)、(C 5)、(C 8) で表される化合物が好ましく、特に (C 4) で表される化合物が好ましい。

【0 1 6 2】

一般式 (C) において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が、0.20 以上 1.0 以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_p 値が、0.2 以上 0.8 以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、J. A. Dean 編「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域増刊」、122 号、96～103 頁、1979 年 (南江堂) Chemical Review, 91 巻、165 頁～195 頁、1991 年に詳しい。

【0 1 6 3】

本発明において R_1 、 R_2 及び R_3 は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含される事は勿論である。

【0 1 6 4】

σ_p 値が 0.2 以上 1.0 以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有する事が可能な基は、後述する R_4 で挙げるような置換基を更に有していてもよい。

【0 1 6 5】

R_1 、 R_2 及び R_3 として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、シ

クロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。

【0 1 6 6】

R_1 と R_2 の組み合わせとして好ましくは、 R_1 がシアノ基で、 R_2 がアルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基の時である。

【0 1 6 7】

R_4 は、水素原子もしくは置換基を表し、置換基としては、上記の R_{11} に列挙した置換基が挙げられる。

【0 1 6 8】

R_4 の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、上記に挙げた置換基が挙げられる。

【0 1 6 9】

Xは、一般式 (M) と同じである。

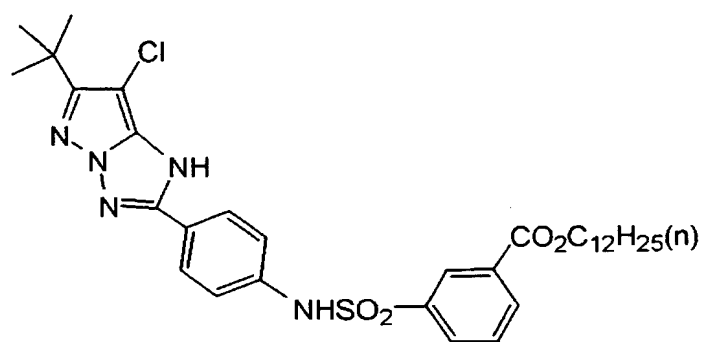
【0 1 7 0】

以下に本発明に好ましく使用されるカップラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

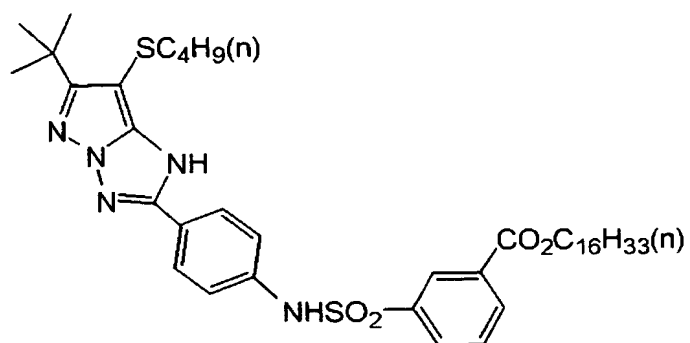
【0 1 7 1】

【化 6 1】

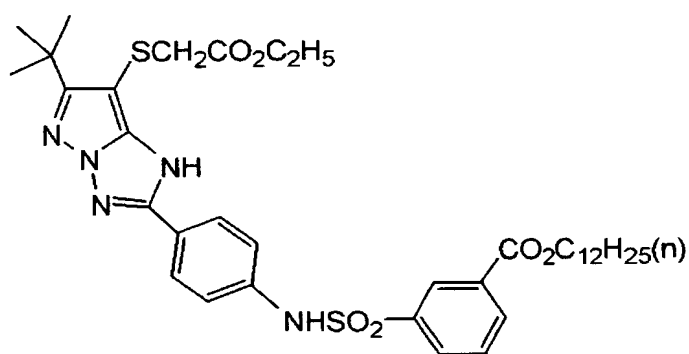
(1)



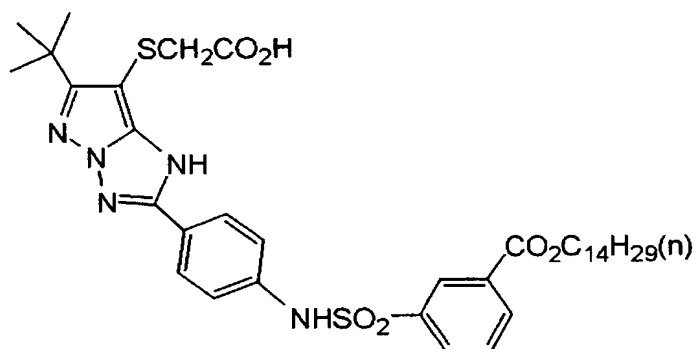
(2)



(3)

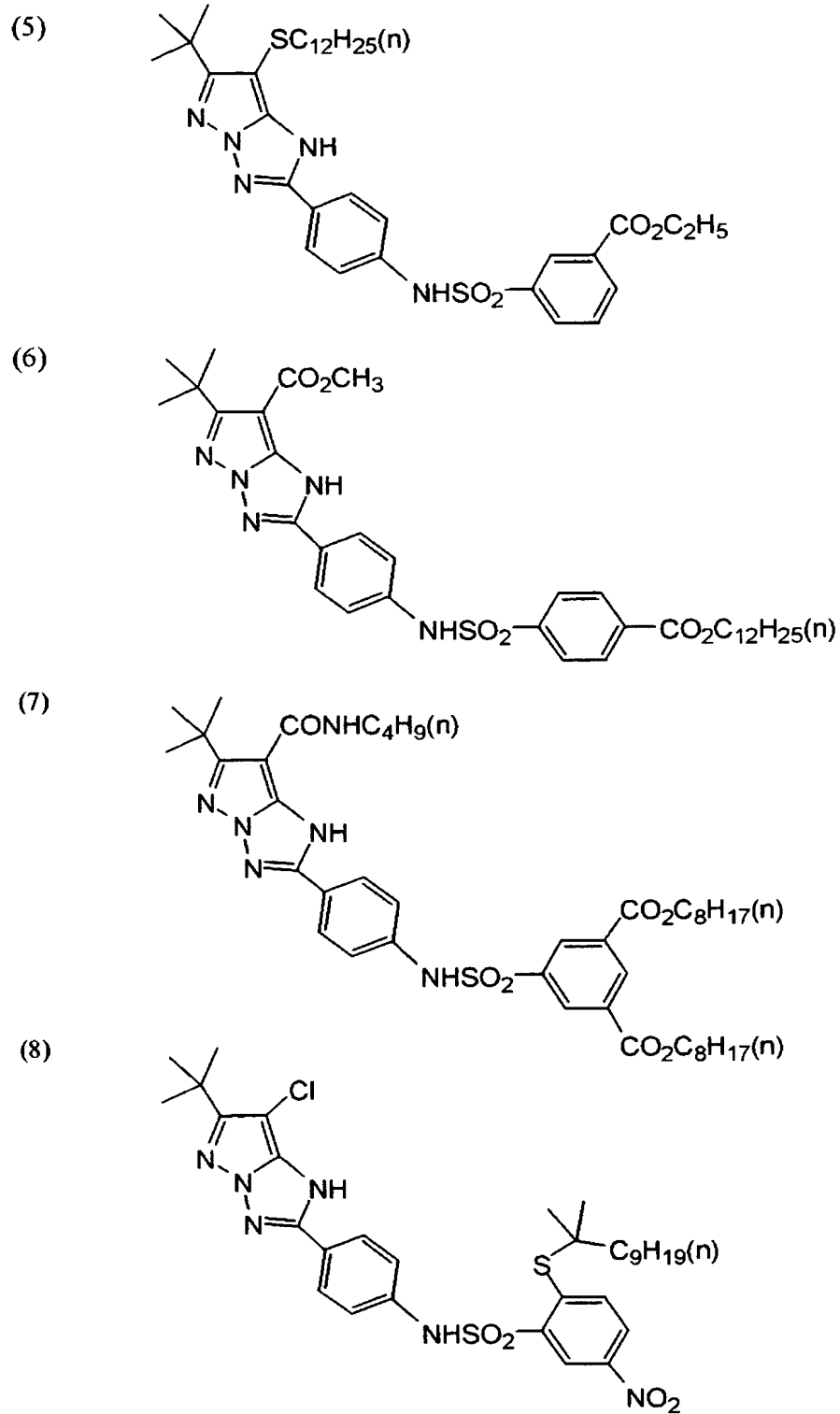


(4)



【0 1 7 2】

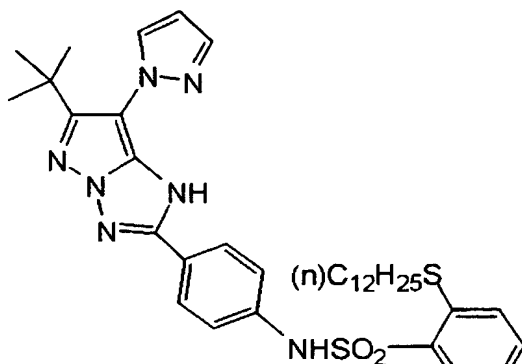
【化 6 2】



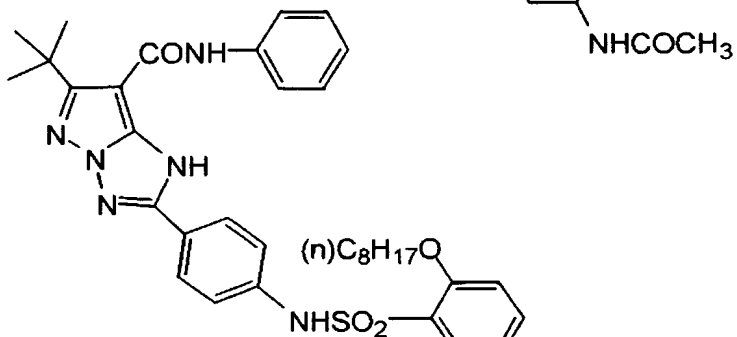
【0173】

【化 6 3】

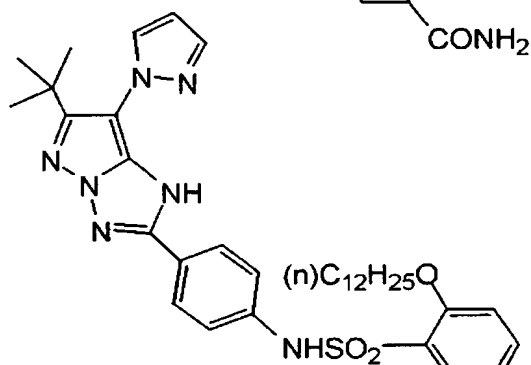
(9)



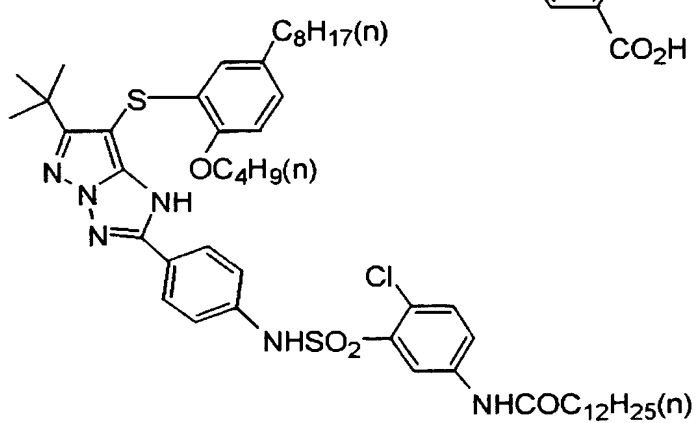
(10)



(11)



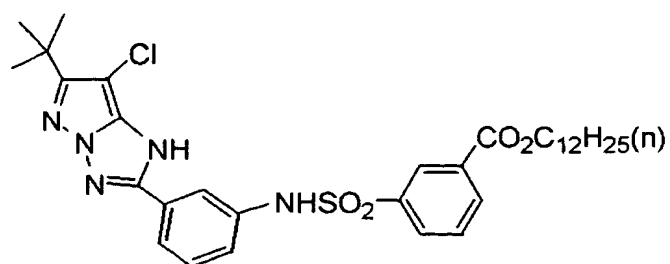
(12)



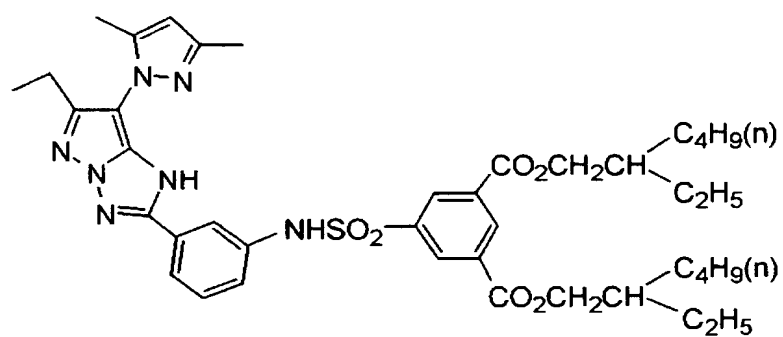
【0 1 7 4】

【化 6 4】

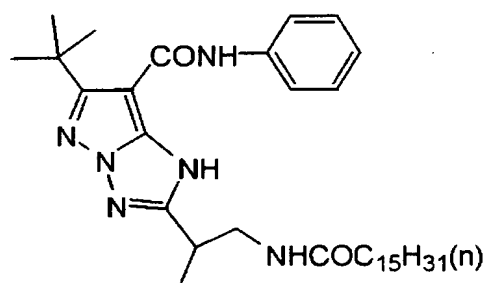
(13)



(14)



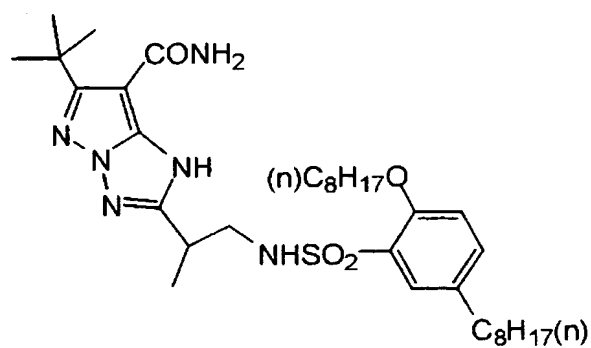
(15)



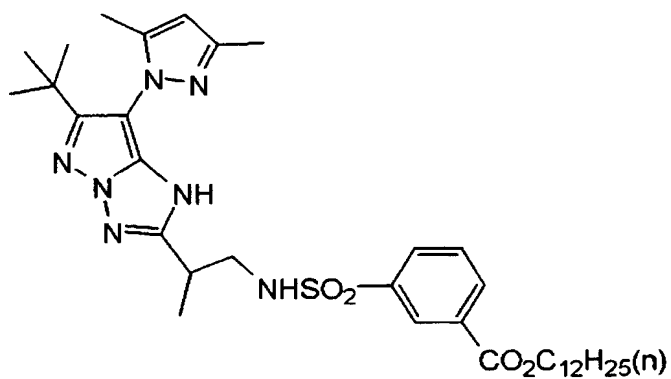
【 0 1 7 5 】

【化 6 5】

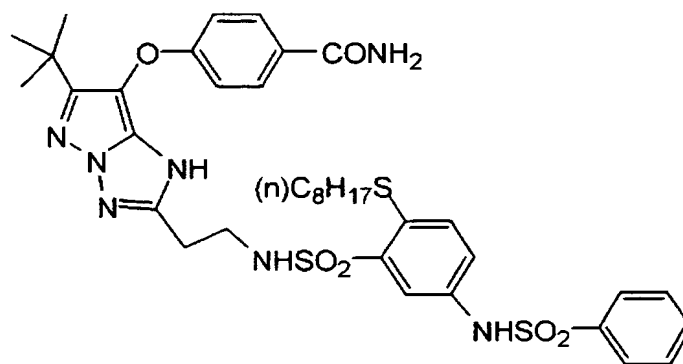
(16)



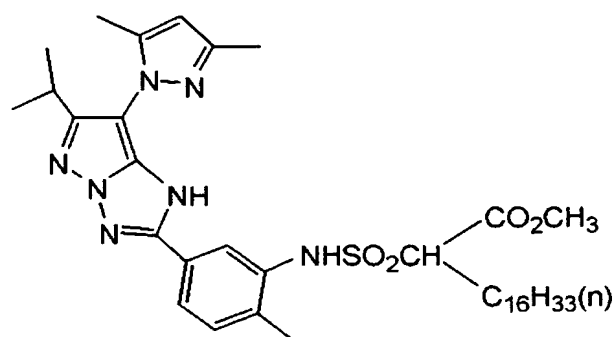
(17)



(18)



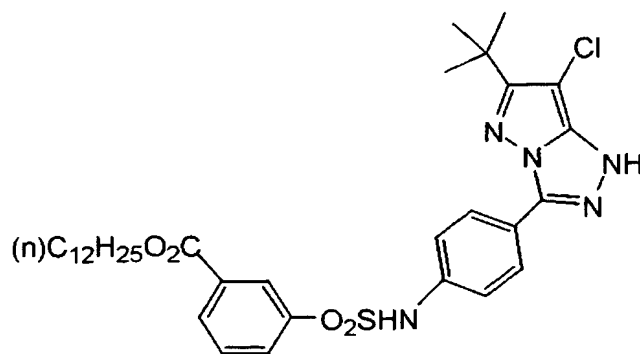
(19)



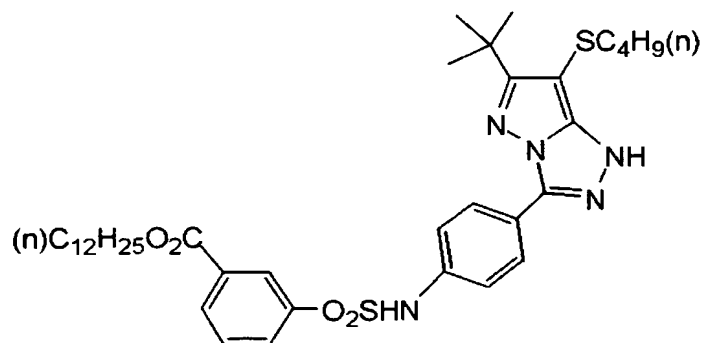
【 0 1 7 6 】

【化 6 6】

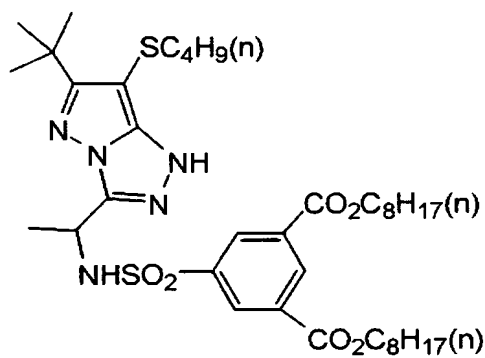
(20)



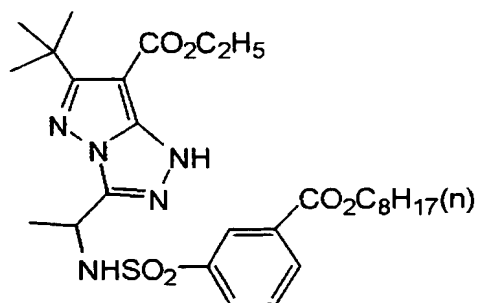
(21)



(22)

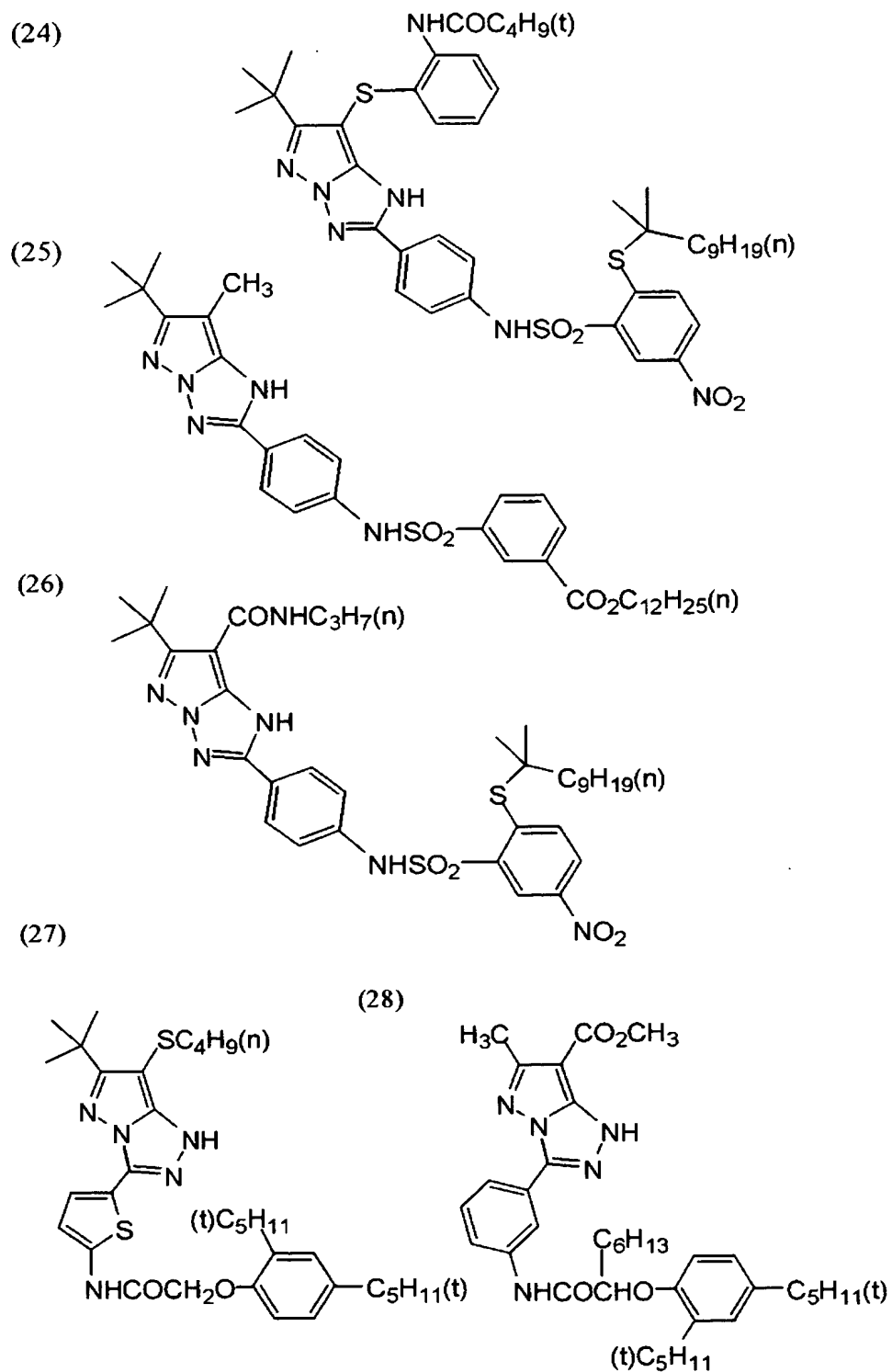


(23)



【0 1 7 7】

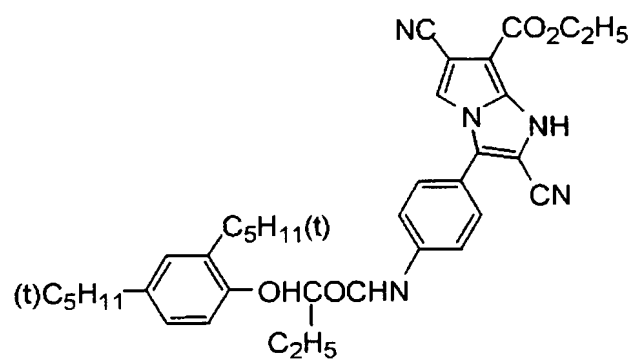
【化 67】



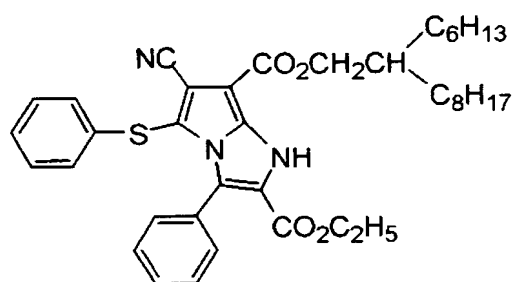
【0178】

【化68】

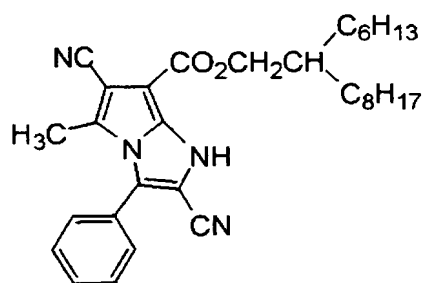
(29)



(30)



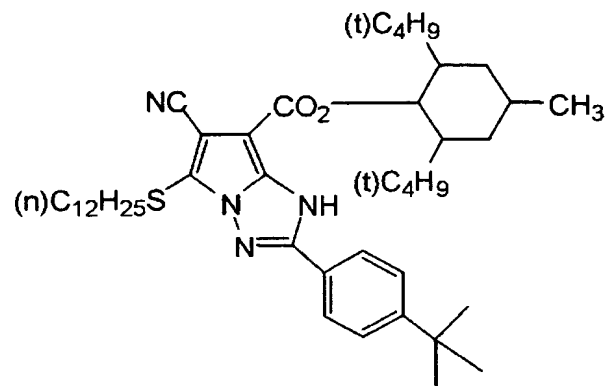
(31)



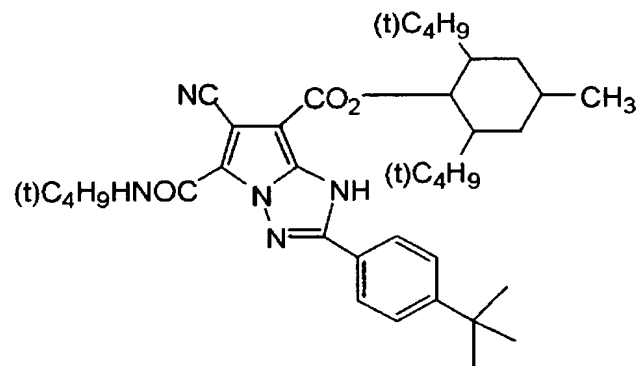
【 0 1 7 9 】

【化 6 9】

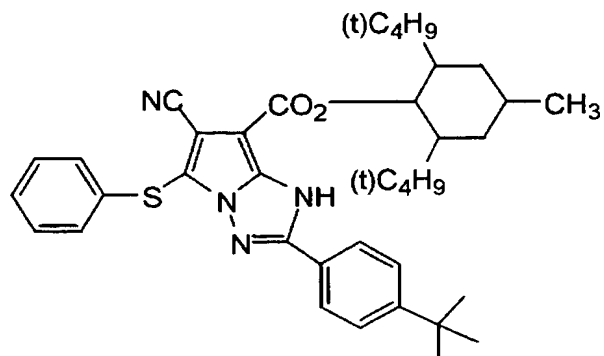
(32)



(33)



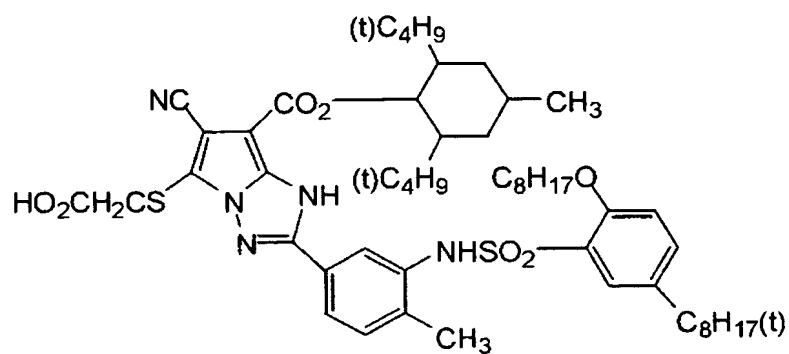
(34)



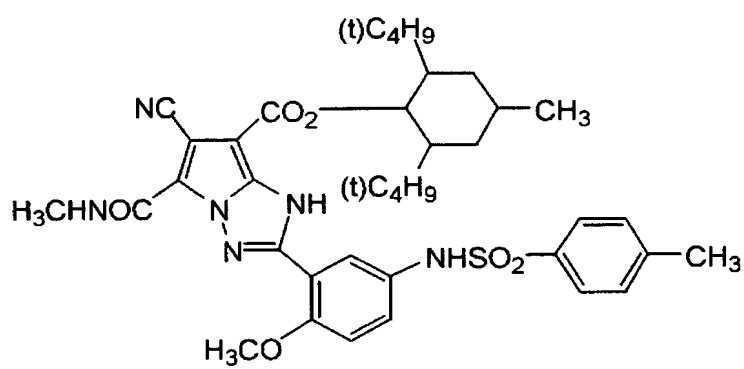
【0180】

【化 70】

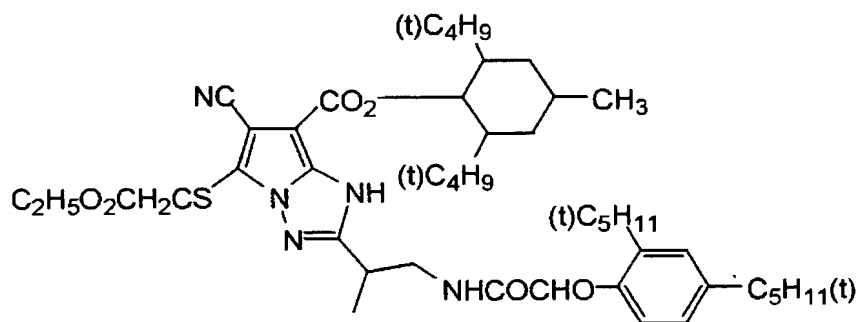
(35)



(36)



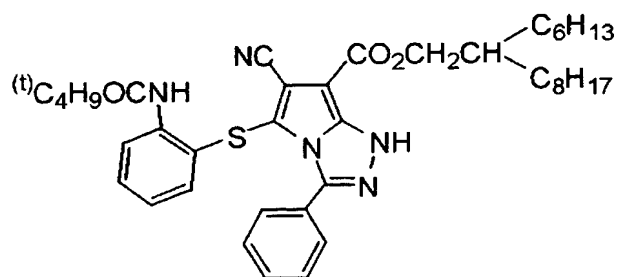
(37)



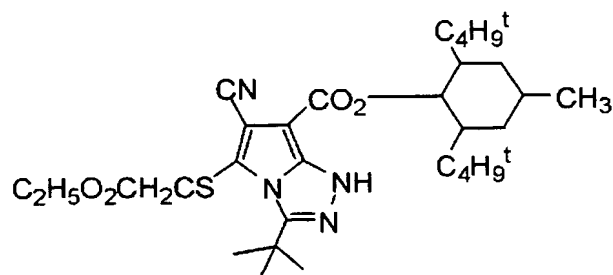
【0181】

【化 7 1】

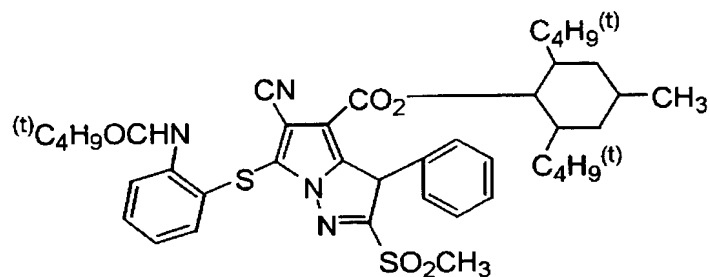
(38)



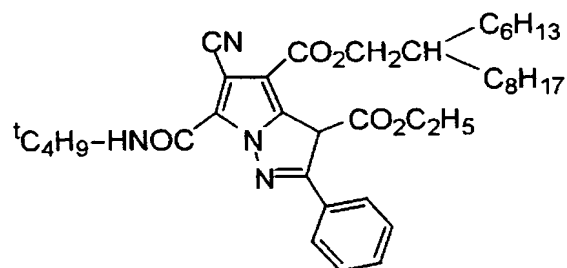
(39)



(40)



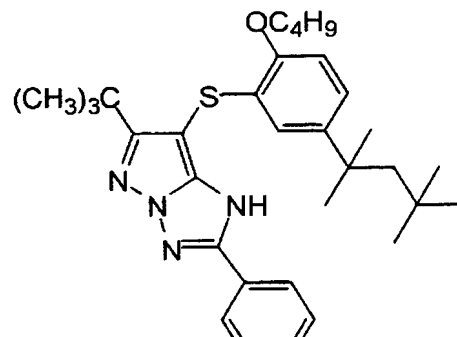
(41)



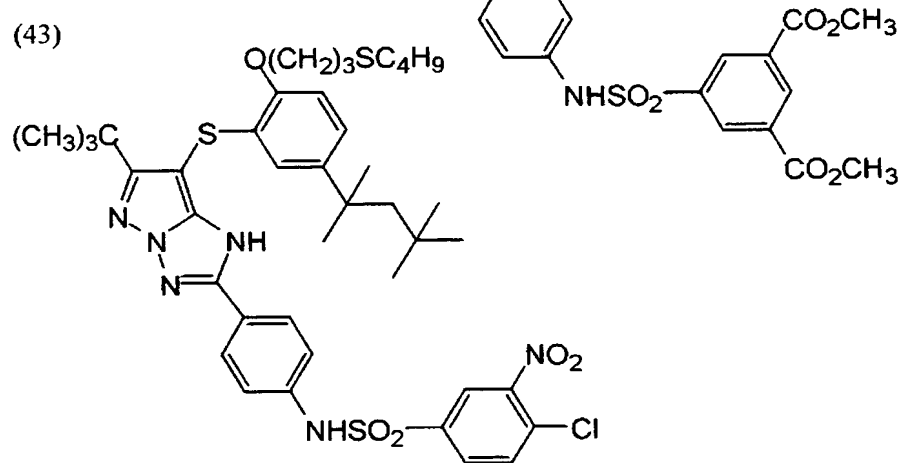
【0182】

【化 7 2】

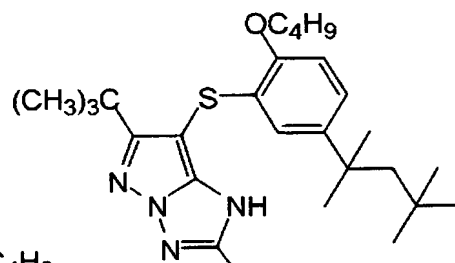
(42)



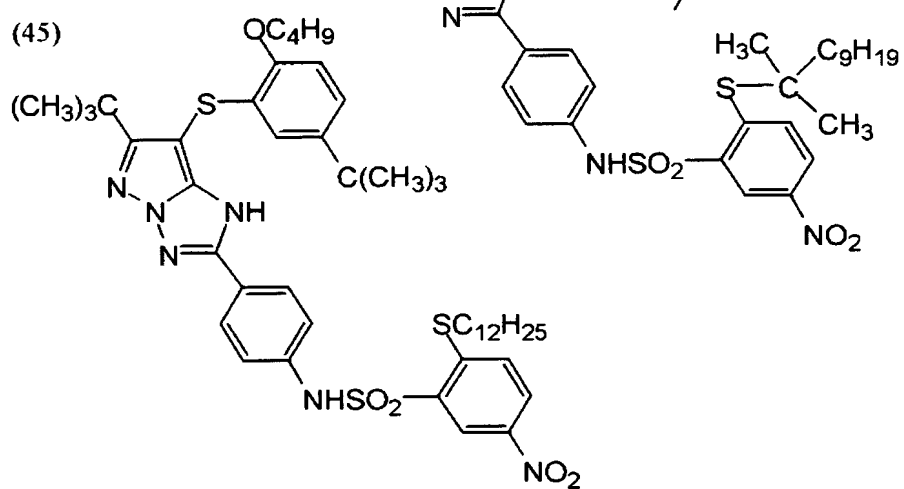
(43)



(44)



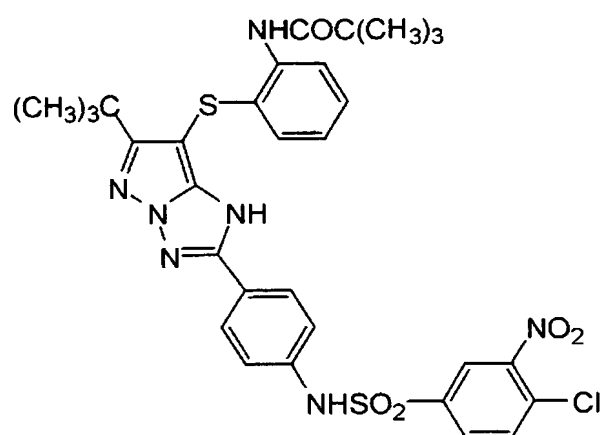
(45)



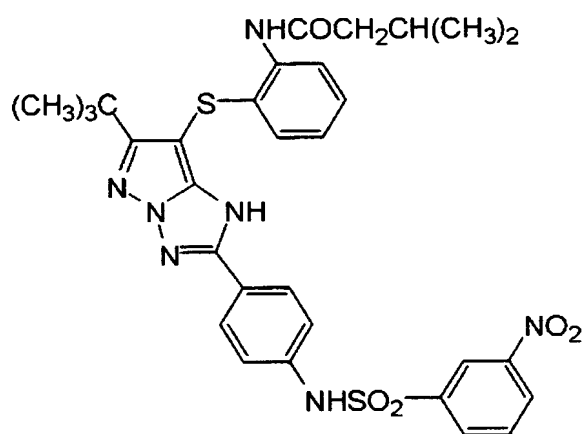
【0183】

【化 7 3】

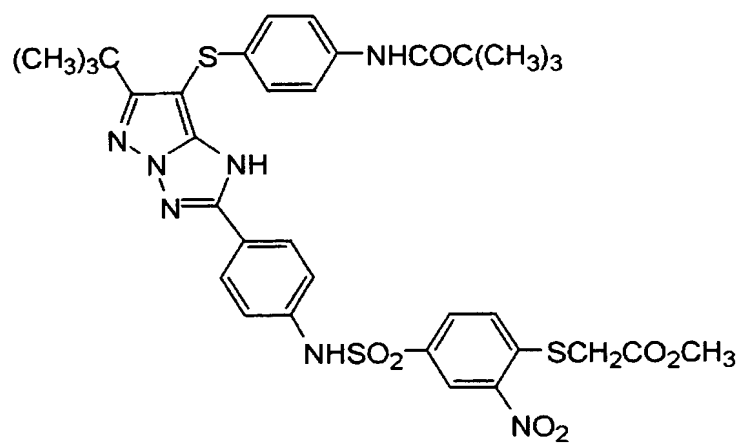
(46)



(47)



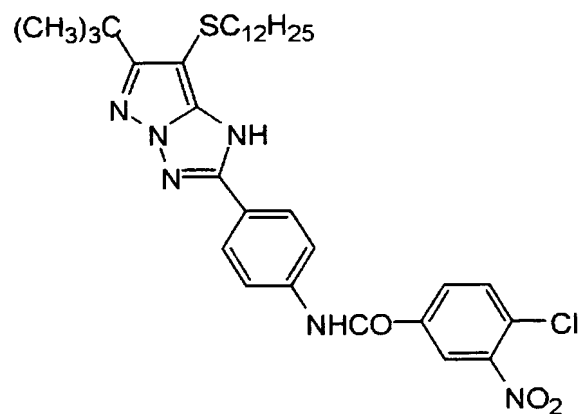
(48)



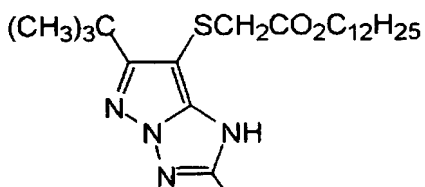
【0 1 8 4】

【化 7 4】

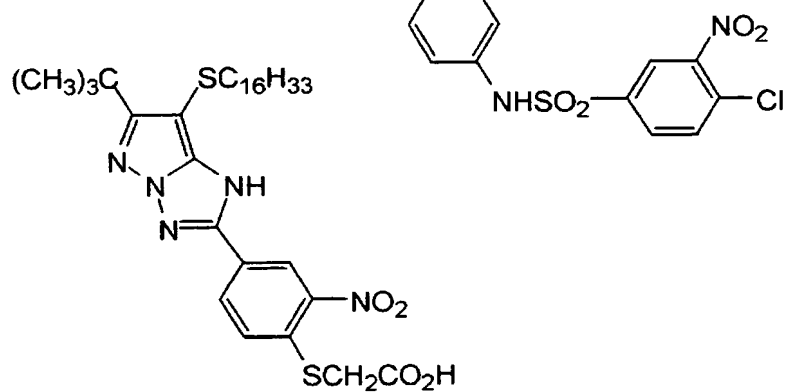
(49)



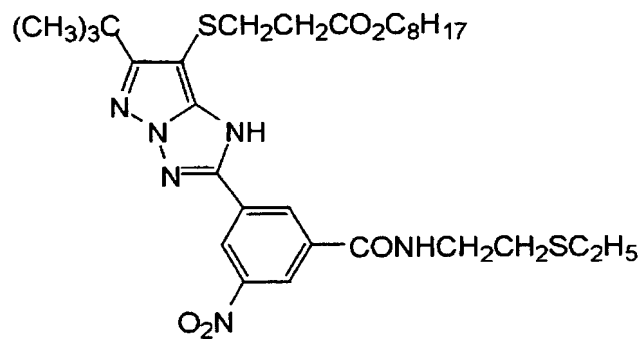
(50)



(51)

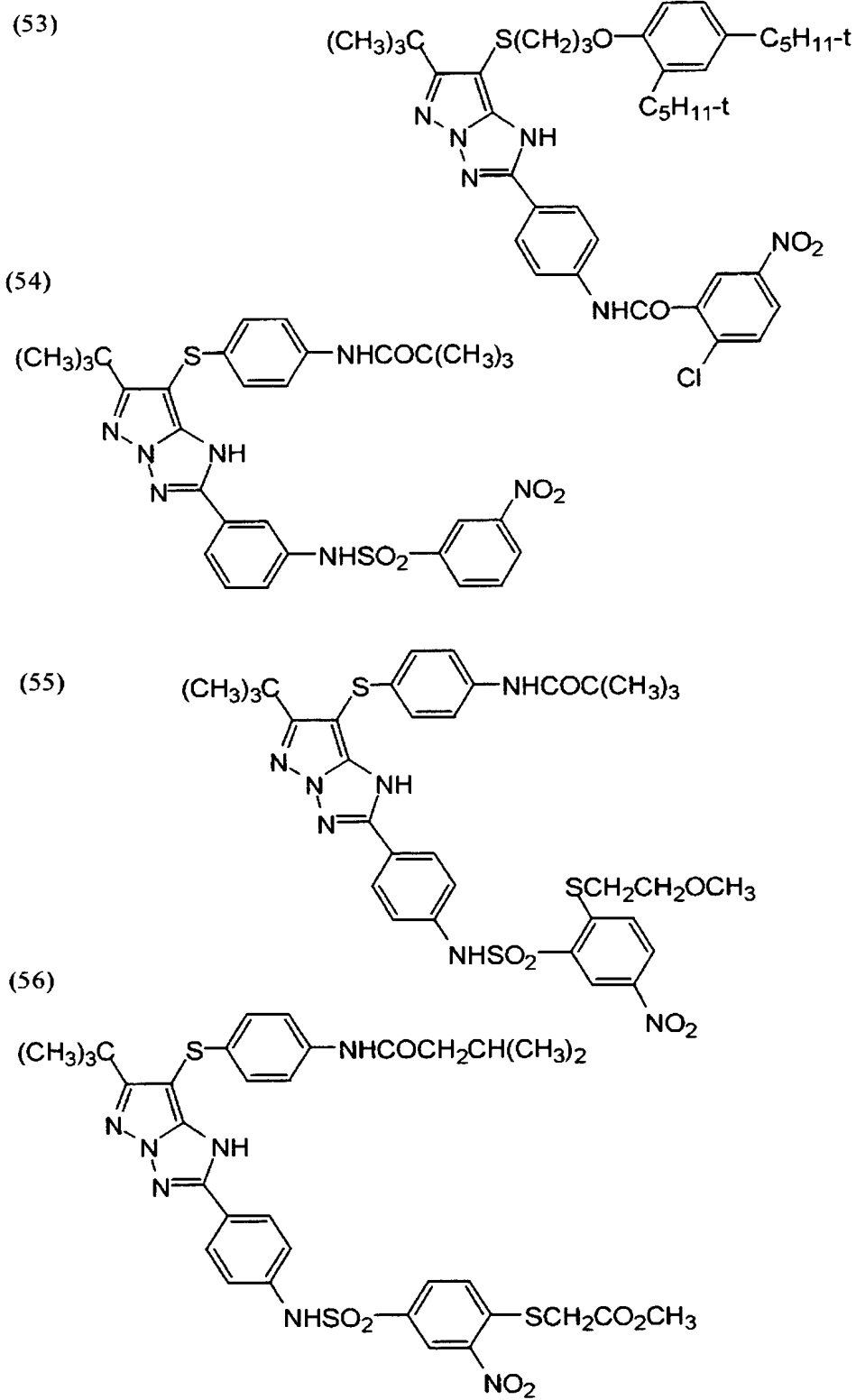


(52)



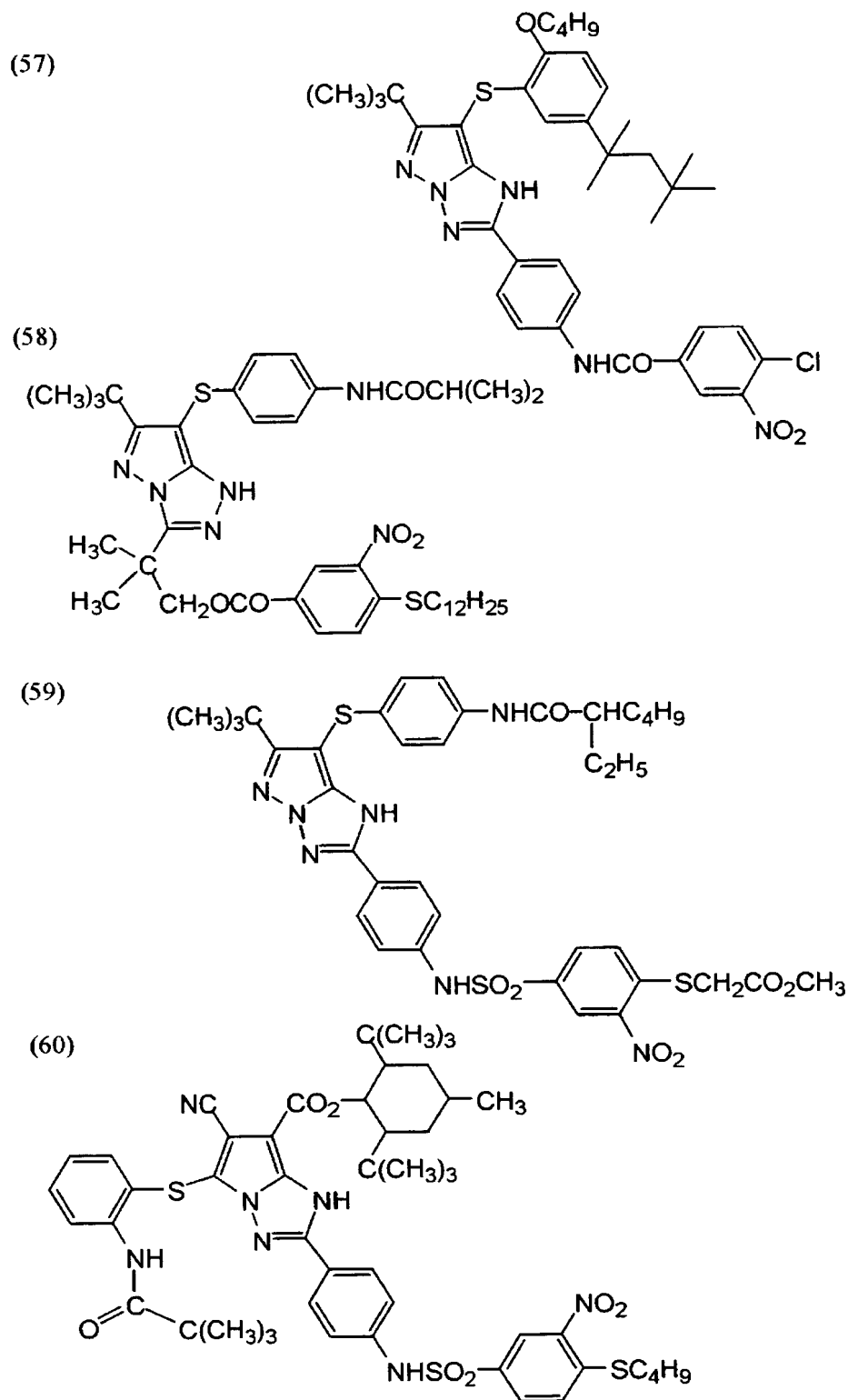
【0185】

【化 75】



【0186】

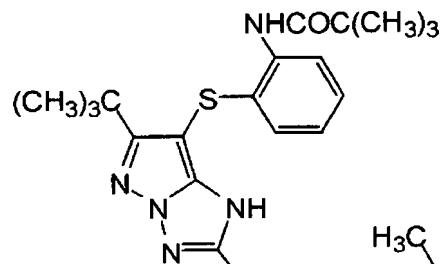
【化 76】



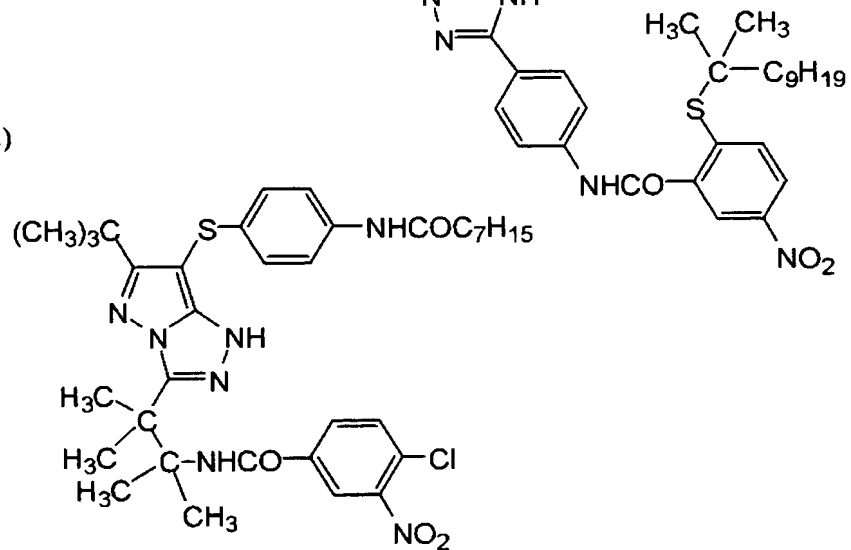
【0187】

【化 77】

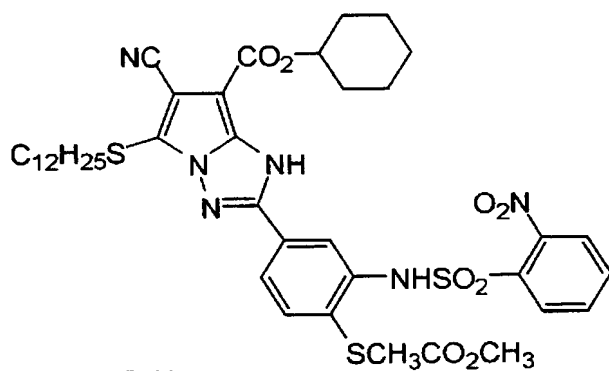
(61)



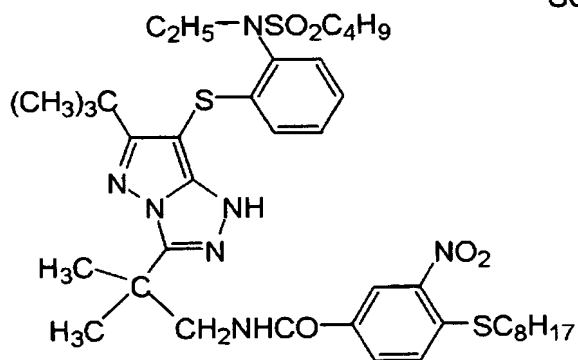
(62)



(63)



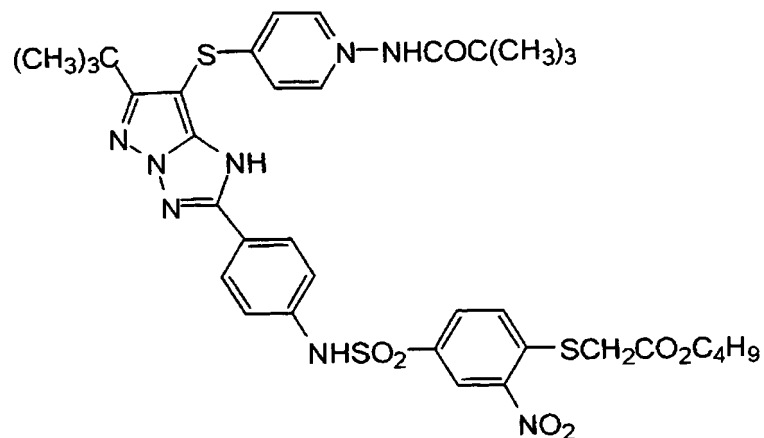
(64)



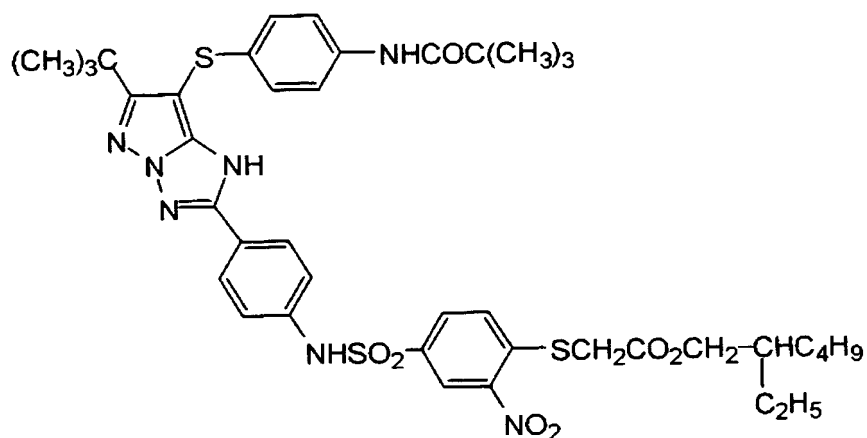
【0188】

【化 78】

(65)



(66)



【0189】

本発明の一般式 (M)、一般式 (C) で表される化合物は、例えば、特開昭 61-65245 号、特開昭 61-65246 号、特開昭 61-147254 号、特開平 8-122984 号等に記載の合成方法にて容易に合成出来る。本発明の一般式 (M)、一般式 (C) で表される化合物の感光材料への添加量は、化合物 B についてのものと同義である。

【0190】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、少なくとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層、および、少なくとも 1 層の非感光性層を有する。

【0191】

多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列

が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R 化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。

【0192】

本発明における現像抑制剤を放出する化合物を有する非感光性層は、コロイド銀含有層または、その隣接層であることが必要であるが、好ましくは、ハレーション防止層または、その隣接層、あるいは、イエローフィルター層または、その隣接層である。この場合、ハレーション防止層は、最も支持体に近い感光性層よりも支持体側にあることが好ましく、イエローフィルター層は、青感性層と緑感性層の間にあることが好ましい。さらに好ましくは、ハレーション防止層または、その隣接層である。最も好ましくは、ハレーション防止層である。

ハレーション防止層が2層以上ある場合は、感光性乳剤層に近いほうが好ましい。

赤感性層と緑感性層の間の中間層に用いても勿論、本発明の効果はあるが、上記態様が好ましい。

【0193】

各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0194】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(B L)／高感度青感光性層(B H)／高感度緑感光性層(G H)／低感度緑感光性層(G L)／高感度赤感光性層(R H)／低感度赤感光性層(R L)の順、またはB H／B L／G L／G H／R H／R Lの順、またはB H／B L／G H／G L／R L／R Hの

順等に設置することができる。

【0 1 9 5】

また特公昭 5 5 - 3 4 9 3 2 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭 5 6 - 2 5 7 3 8 号、同 6 2 - 6 3 9 3 6 号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0 1 9 6】

また特公昭 4 9 - 1 5 4 9 5 号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる 3 層から構成される場合でも、特開昭 5 9 - 2 0 2 4 6 4 号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

また、4 層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0 1 9 7】

色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる 2 種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0 1 9 8】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設してもよいが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが

好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0199】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

【0200】

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

【0201】

本発明には、特開平 1 1 - 3 0 5 3 9 6 号に記載の固体分散染料を用いることができる。

【0202】

本発明の感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 6 3 - 2 6 4 7 4 0 号に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭 5 9 - 1 3 3 5 4 2 号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3 ～ 4 0 n m が好ましく、5 ～ 2 0 n m が特に好ましい。

【0203】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤は R D N o . 1 7 6 4 3、同 N o . 1 8 7 1 6 および同 N o . 3 0 7 1 0 5 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0204】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも 1 つの特性の異なる 2 種類以

上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0 2 0 5】

US 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4, 626, 498、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4, 626, 498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0 2 0 6】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時には感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 μm が好ましく、0.02～0.2 μm がより好ましい。

【0 2 0 7】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も

不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【 0 2 0 8 】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【 0 2 0 9 】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 1 7 6 4 3 (1 9 7 8 年 1 2 月)、同 Item 1 8 7 1 6 (1 9 7 9 年 1 1 月) および同 Item 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年 1 2 月) に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【 0 2 1 0 】

添加剤種類	R D 17643	R D 18716	R D 308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄	996右～ 998右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 カブリ防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄	998右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左～右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬 膜 剤	26頁	651頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左～1006右

12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13	スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14	マット剤			1008左～1009左

【 0 2 1 1 】

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カップラー、D I R カップラー等の機能性カップラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第 0 5 6 5 0 9 6 A 1 号（1 9 9 3 年 1 0 月 1 3 日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【 0 2 1 2 】

1. 層構成：6 1 頁 2 3 ～ 3 5 行、6 1 頁 4 1 行～6 2 頁 1 4 行
2. 中間層：6 1 頁 3 6 ～ 4 0 行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁 1 5 ～ 1 8 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁 2 1 ～ 2 5 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁 2 6 ～ 3 0 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁 3 1 ～ 3 4 行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5 ～ 4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1 ～ 4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3 ～ 4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行～5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行～6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：6 3 頁 6 ～ 9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0 ～ 1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4 ～ 3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2 ～ 4 3 行

【 0 2 1 3 】

16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9 ～ 5 0 行、

17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、
19. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 ～ 7 行、
20. 色素：6 5 頁 7 ～ 1 0 行、
21. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 ～ 1 3 行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 ～ 2 5 行、
23. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 ～ 2 8 行、
24. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 ～ 3 1 行、
25. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 ～ 3 8 行、
26. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 ～ 4 4 行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 ～ 4 8 行、
28. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 ～ 5 3 行、
29. その他の D I R カプラー：6 5 頁 5 4 行～ 6 6 頁 4 行、
30. カプラー分散方法：6 6 頁 5 ～ 2 8 行

【 0 2 1 4 】

31. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 ～ 3 3 行、
32. 感材の種類：6 6 頁 3 4 ～ 3 6 行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：6 6 頁 4 0 行～ 6 7 頁 1 行、
34. バック層：6 7 頁 3 ～ 8 行、
35. 現像処理全般：6 7 頁 9 ～ 1 1 行、
36. 現像液と現像薬：6 7 頁 1 2 ～ 3 0 行、
37. 現像液添加剤：6 7 頁 3 1 ～ 4 4 行、
38. 反転処理：6 7 頁 4 5 ～ 5 6 行、
39. 処理液開口率：6 7 頁 5 7 行～ 6 8 頁 1 2 行、
40. 現像時間：6 8 頁 1 3 ～ 1 5 行、
41. 漂白定着、漂白、定着：6 8 頁 1 6 行～ 6 9 頁 3 1 行、
42. 自動現像機：6 9 頁 3 2 ～ 4 0 行、
43. 水洗、リンス、安定化：6 9 頁 4 1 行～ 7 0 頁 1 8 行、
44. 処理液補充、再使用：7 0 頁 1 9 ～ 2 3 行、

- 45. 現像薬内蔵感材: 70頁24～33行、
- 46. 現像処理温度: 70頁34～38行、
- 47. レンズ付フィルムへの利用: 70頁39～41行

【0215】

また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/リットル（以下、リットルを「L」と表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0216】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0217】

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積は S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

【0218】

強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子に、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-

8 1 6 5 2 号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0 2 1 9】

磁性体粒子に用いられるバインダーとしては、特開平 4 - 2 1 9 5 6 9 号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは -40°C ～ 300°C 、重量平均分子量は0.2万～100万であることが好ましい。バインダーとしては、例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平 6 - 5 9 3 5 7 号に記載されている。

【0 2 2 0】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平 6 - 3 5 0 9 2 号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平 5 - 0 8 8 2 8 3 号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。

【0 2 2 1】

磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは 0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ま

しくは $0.01\sim 2\text{g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g/m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、 $0.01\sim 0.50$ が好ましく、 $0.03\sim 0.20$ がより好ましく、 $0.04\sim 0.15$ が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平 5 - 3 4 1 4 3 6 号等に記載の塗布液が好ましい。

【 0 2 2 2 】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも 1 種以上がモース硬度が 5 以上の非球形無機粒子の研磨剤であることが好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）してもよい。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【 0 2 2 3 】

次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-、1,5-、1,4-、及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビス

フェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6-ナフタレートである。

【0224】

重量平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのT_gは好ましくは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0225】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は好ましくは40℃以上T_g未満、より好ましくはT_g-20℃以上T_g未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、好ましくは0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0226】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでもよい。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0227】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オ

ゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0228】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 μ m）をマット剤として含有させてもよい。

【0229】

また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0230】

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が10⁷ Ω ・cm以下、より好ましくは10⁵ Ω ・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0 μ m結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0231】

感材への含有量としては、5~500mg/m²が好ましく特に好ましくは10~350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【 0 2 3 2 】

本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【 0 2 3 3 】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【 0 2 3 4 】

本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては 0.8~10 μ mが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために0.8 μ m以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 μ m)、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1（モル比）、0.3 μ m）、ポリスチレン粒子（0.25 μ m）、コロイダルシリカ（0.03 μ m）が挙げられる。

【 0 2 3 5 】

本実施例で用いる支持体は、特開 2 0 0 1 - 2 8 1 8 1 5 号実施例 1 に記載の方法により作成することができる。

【 0 2 3 6 】

次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で用いられるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【 0 2 3 7 】

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平 1 - 3 1 2 5 3 7 号、同 1 - 3 1 2 5 3 8 号に記載されている。特に 25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままだでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの質量は5g～15gが好ましい。

【 0 2 3 8 】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【 0 2 3 9 】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フイルム（株）（以下、富士フイルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO200 /

100 / 400) のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フイルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。

【 0 2 4 0 】

また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フイルム製フジカラー写ルンですーパースリム、写ルンですACE 8 0 0のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【 0 2 4 1 】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2) デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3) フィルム現像
- (4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）
- (5) プリント（C/H/P 3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フイルム製SUPER FA8 〕に連続自動プリント）
- (6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【 0 2 4 2 】

これらのシステムとしては、富士フイルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フイルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A/ PP1828AR/ PP1828A/ PP1258AR/ PP1258A/ PP728AR/ PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。

【 0 2 4 3 】

フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【 0 2 4 4 】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【 0 2 4 5 】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【 0 2 4 6 】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジフィルム16が好ましい。

【 0 2 4 7 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤Em-Aを調製した。

(Em-A)

フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン36.7g, KBr 31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃, 316.7gを含む水溶液1583ミリリットル(以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。)とKBr, 221.5g, 分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 52.8gを加えて、AgNO₃, 398.2gを含む水溶液2485mLとKBr, 291.1gを含む水溶液2581mLをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr, 47.8gを添加した。その後、43℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量100000のゼラチン923gとKBr, 79.2gを添加し、AgNO₃, 5103gを含む水溶液15947mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して12分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH, 5.7、pAg, 8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の質量131.8g、ゼラチン質量64.1gに調整し、種乳剤とした。

【 0 2 4 8 】

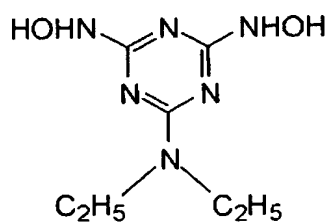
フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g, KBr 1.7gを含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9g加えた後

、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品，L 7 6 0 2）を 0. 3 g 添加した。 H_2SO_4 を添加して pH を 5. 5 に調整した後、 AgNO_3 ，7. 0 g を含む水溶液 6 7. 6 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5. 1 倍になるように流量加速して 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム，2 mg と二酸化チオ尿素 2 mg を添加した後、 AgNO_3 ，1 4 4. 5 g を含む水溶液，4 1 0 mL と KI を 7 mol % 含む KBr と KI の混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3. 7 倍になるように流量加速して 5 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -45 mV に保った。 AgNO_3 ，4 5. 6 g を含む水溶液 1 2 1. 3 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 2 2 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+20\text{ mV}$ に保った。 82°C に昇温し、KBr を添加して銀電位を -80 mV に調整した後、 $0. 037\text{ }\mu\text{m}$ の粒子サイズの AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6. 33 g 添加した。添加終了後、直ちに、 AgNO_3 ，6 6. 4 g を含む水溶液 2 0 6. 2 mL を 1 6 分間に渡り添加した。添加初期の 5 分間は KBr 水溶液で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、PAGI 法に従って測定した際に分子量 28 万以上の成分を 30 % 含むゼラチンを添加し 40°C で pH，5. 8、pAg，8. 7 に調整した。化合物 11 および 12 を添加した後、 60°C に昇温した。増感色素 11 および 12 を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N，N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および化合物 14 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 mol あたり 10^{-1} から 10^{-8} mol の添加量範囲から選択したことを意味する。

【0 2 4 9】

【化 7 9】

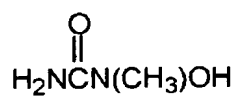
化合物 11



【 0 2 5 0】

【化 8 0】

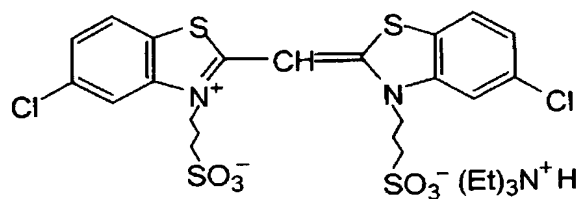
化合物 12



【 0 2 5 1】

【化 8 1】

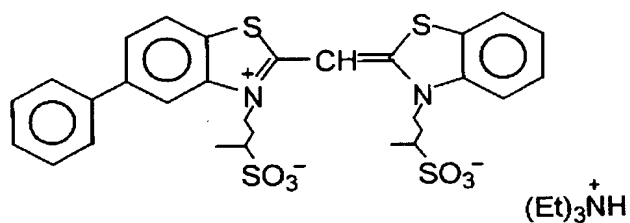
増感色素 11



【 0 2 5 2】

【化 8 2】

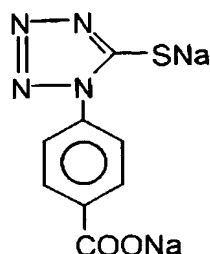
増感色素 12



【 0 2 5 3】

【化 8 3】

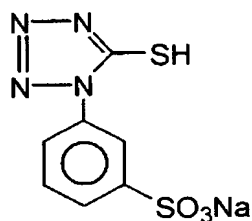
化合物 13



【0 2 5 4】

【化 8 4】

化合物 14



【0 2 5 5】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子周辺部には一粒子当たり 10 本以上の転位線が観察された。

【0 2 5 6】

(Em-B) (低感度青感性層用乳剤)

低分子量ゼラチン 0.96 g、KBr, 0.9 g を含む水溶液 1192 mL を 40℃ に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃, 1.49 g を含む水溶液 37.5 mL と KBr を 1.5 g 含む水溶液 37.5 mL をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。KBr を 1.2 g 添加した後、75℃ に昇温し熟成した。充分熟成した後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量 100000 のトリメリット化ゼラチン, 30 g を添加し、pH を 7 に調整した。二酸化チオ尿素 6 mg を添加した。AgNO₃, 29 g を含む水溶液 116 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。AgNO₃, 110.2 g を含む水溶液 440.6 mL と KBr 水溶液をダブルジェッ

ト法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0mVに保った。AgNO₃, 24.1gを含む水溶液96.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム, 26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し銀電位を-90mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 57gを含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0257】

(Em-C) (低感度青感性層用乳剤)

1g当たり35μmolのメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン1.02g, KBr 0.97gを含む水溶液1192mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃, 4.47gを含む水溶液, 42mLとKBr, 3.16g含む水溶液, 42mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、66℃に昇温し、充分熟成した。熟成終了後、Em-Bの調製で使用した分子量100000のトリメリット化ゼラチン41.2gとNaCl, 18.5gを添加した。pHを7.2に調整した後、ジメチルアミンボラン, 8mgを添加した。AgNO₃, 26gを含む水溶液203mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃, 110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。1Nのチオシアン酸カリウム水溶液10.7mLを添加した後、AgNO₃, 24.1

gを含む水溶液 153.5 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10 mVに保った。KBr水溶液を添加して銀電位を-70 mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.4 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 57 gを含む水溶液 404 mLを45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30 mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0258】

(Em-D) (低感度青感性層乳剤)

Em-Cの調製において核形成時のAgNO₃添加量を2.0倍に変更した。そして、最終のAgNO₃, 57 gを含む水溶液 404 mLの添加終了時の電位が+90 mVになるようにKBr水溶液で調整するように変更した。それ以外はEm-Cとほぼ同様にして調製した。

【0259】

(Em-E) (480~550 nmに分光感度ピークを有するマゼンタ発色層)

(赤感性層に重層効果を与える層)

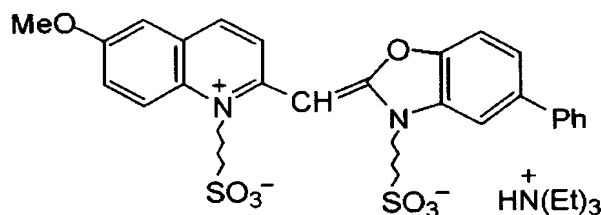
分子量15000の低分子量ゼラチン, 0.71 g, KBr, 0.92 g, Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2 gを含む水溶液 1200 mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃, 0.45 gを含む水溶液と1.5 mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で17秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。56℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、1 g当たり35 μ molのメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20 gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr, 2.9 gを添加した。AgNO₃, 28.8 gを含む水溶液 288 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1 mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60 mVに保った。KBr, 2.5 gを添加した後、AgNO₃, 87.7 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時

、上述の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 10.5mol% になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -70 mV に保った。二酸化チオ尿素、 1 mg を添加した後、 AgNO_3 , 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 25 分間に渡り添加した。添加終了時の電位を $+20\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、 2 mg を添加した後、 pH を 7.3 に調整した。 KBr を添加して銀電位を -70 mV に調整した後、上述の AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 , 66.4 g を含む水溶液 609 mL を 10 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は KBr 水溶液で銀電位を -70 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で pH 6.5、 pAg , 8.2 に調整した。化合物 11 および 12 を添加した後、 56°C に昇温した。上述した AgI 微粒子乳剤を銀 1 mol に対して 0.0004 mol 添加した後、増感色素 13 および 14 を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および 14 を添加した。

【0260】

【化 85】

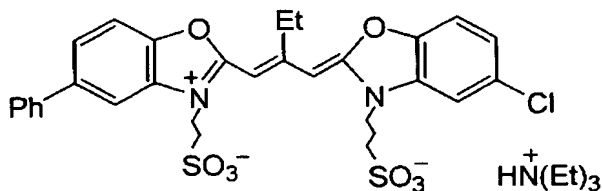
増感色素 13



【0261】

【化 86】

増感色素 14



【0262】

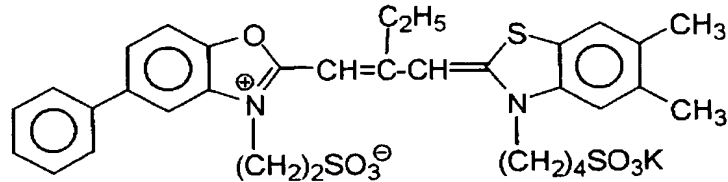
(Em-F) (中感度緑感性層用乳剤)

Em-Eの調製において核形成時のAgNO₃添加量を3.1倍に変更した以外はEm-Eとほぼ同様にして調製した。但しEm-Eの増感色素を増感色素15、16および17に変更した。

【0263】

【化87】

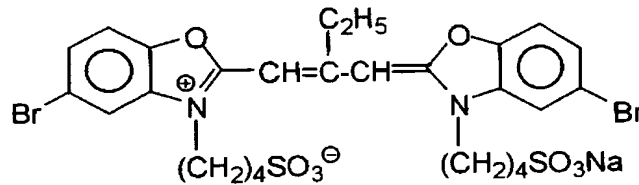
増感色素 15



【0264】

【化88】

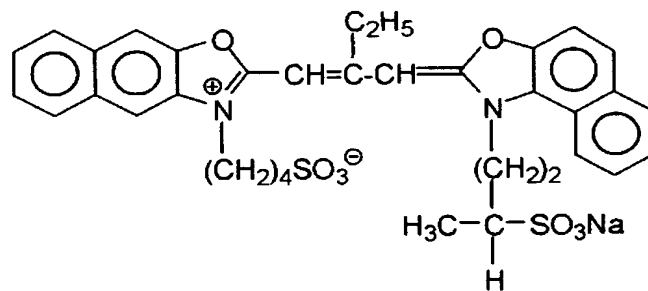
増感色素 16



【0265】

【化89】

増感色素 17



【0266】

(Em-G) (低感度緑感性層用乳剤)

分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g, KBr, 0.9g, KI, 0.175g, Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水

溶液 1200 mL を 33℃ に保ち、pH を 1.8 に調製し激しく攪拌した。AgNO₃, 1.8 g を含む水溶液と 3.2 mol % の KI を含む KBr 水溶液をダブルジェット法で 9 秒間に渡り添加した。この時、KBr の過剰濃度を一定に保った。69℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、1 g 当たり 35 μmol のメチオニンを含む分子量 100000 のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン 27.8 g を添加した。pH を 6.3 に調整した後、KBr, 2.9 g を添加した。AgNO₃, 27.58 g を含む水溶液 270 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 37 分間に渡り添加した。この時、分子量 15000 の低分子量ゼラチン水溶液と AgNO₃ 水溶液と KI 水溶液を特開平 10-43570 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ 0.008 μm の AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 4.1 mol % になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -60 mV に保った。KBr, 2.6 g を添加した後、AgNO₃, 87.7 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.1 倍になるように流量加速して 49 分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 7.9 mol % になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を -70 mV に保った。二酸化チオ尿素, 1 mg を添加した後、AgNO₃, 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 20 分間に渡り添加した。添加終了時の電位を +20 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。78℃ に昇温し、pH を 9.1 に調整した後、KBr を添加して電位を -60 mV にした。Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃, 66.4 g を含む水溶液 321 mL を 4 分間に渡り添加した。添加初期の 2 分間は KBr 水溶液で銀電位を -60 mV に保った。Em-F とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0267】

(Em-H) (低感度緑感性層用乳剤)

イオン交換した分子量 100000 のゼラチン 17.8 g, KBr, 6.2 g, KI, 0.46 g を含む水溶液を 45℃ に保ち激しく攪拌した。AgNO₃,

11.85 gを含む水溶液とKBrを3.8 g含む水溶液をダブルジェット法で47秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1 gを添加し、熟成した。充分熟成した後、AgNO₃, 133.4 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40 mVに保った。また添加開始10分後にK₂I₂Cr₂O₇を0.1 mg添加した。NaClを7 g添加した後、AgNO₃を45.6 g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29 mg含む水溶液100 mLを添加した。KBrを14.4 g添加した後、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.3 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 42.7 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0268】

(Em-I) (低感度緑感性層用乳剤)

Em-Hの調製において核形成時の温度を38℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

【0269】

(Em-J) (高感度赤感性層用乳剤)

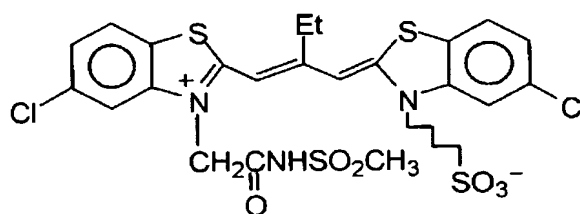
フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン, 0.38 g、KBr, 0.99 gを含む水溶液1200 mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃, 1.96 gを含む水溶液とKBr, 1.97 g, KI, 0.172 gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1 g当たり35 μ molのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8 gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr, 2.99 g, NaCl 6.2 gを添加した。AgNO₃, 27.3 gを含む水溶液60.7 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で35分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カ

ロメル電極に対して -50 mV に保った。 AgNO_3 , 65.6 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、 Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -50 mV に保った。二酸化チオ尿素, 1.5 mg を添加した後、 AgNO_3 , 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を $+40\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 2 mg を添加した後、 KBr を添加して銀電位を -100 mV に調整した。上述の AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO_3 , 88.5 g を含む水溶液 300 mL を8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が $+60\text{ mV}$ になるように KBr 水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で $\text{pH } 6.5$, pAg , 8.2 に調整した。化合物11および12を添加した後、 61°C に昇温した。増感色素18、19、20および21を添加した後、 K_2IrCl_6 、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、 N , N -ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0270】

【化90】

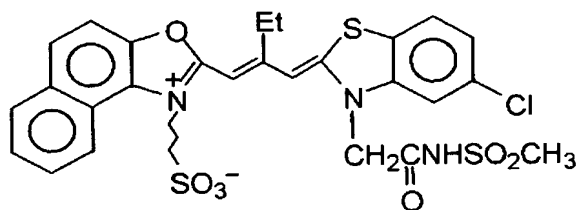
増感色素 18



【0271】

【化 9 1】

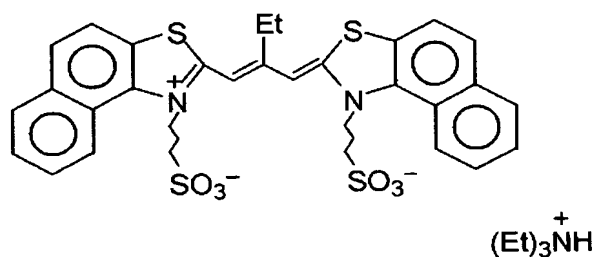
増感色素 19



【0 2 7 2】

【化 9 2】

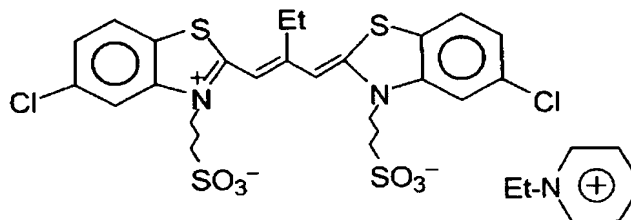
増感色素 20



【0 2 7 3】

【化 9 3】

増感色素 21



【0 2 7 4】

(Em-K) (中感度赤感性層用乳剤)

分子量 15000 の低分子量ゼラチン 4.9 g、KBr, 5.3 g を含む水溶液 1200 mL を 60℃ に保ち激しく攪拌した。AgNO₃, 8.75 g を含む水溶液 27 mL と KBr, 6.45 g を含む水溶液 36 mL を 1 分間に渡りダブルジェット法で添加した。77℃ に昇温した後、AgNO₃, 6.9 g を含む水溶液 21 mL を 2.5 分間に渡り添加した。NH₄NO₃, 26 g, 1N, NaOH, 56 mL を順次、添加した後、熟成した。熟成終了後 pH を 4.8 に調製した。AgNO₃, 141 g を含む水溶液 438 mL と KBr を 102.6 g 含む

水溶液 4 5 8 m L をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 4 倍になるように添加した。5 5 °C に降温した後、A g N O₃, 7. 1 g を含む水溶液 2 4 0 m L と K I を 6. 4 6 g 含む水溶液をダブルジェット法で 5 分間に渡り添加した。K B r を 7. 1 g 添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 4 m g と K₂ I r C l₆, 0. 0 5 m g 添加した。A g N O₃, 5 7. 2 g を含む水溶液 1 7 7 m L と K B r, 4 0. 2 g を含む水溶液, 2 2 3 m L を 8 分間に渡ってダブルジェット法で添加した。E m - J とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 7 5 】

(E m - L) (中感度赤感性層用乳剤)

E m - K の調製において核形成時の温度を 4 2 °C に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

【 0 2 7 6 】

(E m - M、N、O) (低感度赤感性層用乳剤)

E m - H または E m - I とほぼ同様にして調製した。但し化学増感は E m - J 1 とほぼ同様の方法で行った。

【 0 2 7 7 】

(E m - P) (高感度緑感性層用乳剤)

E m - J に対して、増感色素を 1 5、1 6 および 1 7 に変更して化学増感を最適に行って E m - P を得た。

【 0 2 7 8 】

このようにして得られたハロゲン化銀乳剤 E m - A ~ P の特性を (表 1) に示す。

【 0 2 7 9 】

【表 1】

表 1 ハロゲン化銀乳剤Em-A1～Pの粒子特性

乳剤No.	球相当径 μm	投影 面積径 μm	アスペクト 比	ヨード 含有量 mol%	主平面の 面指数	Cl含有量 mol%
Em-A	1.9	3.65	10.5	6.1	(111)	0
Em-B	1.0	2.0	12.2	10.0	(111)	0
Em-C	0.7	-	1	4.0	(111)	1.0
Em-D	0.4	0.53	3.5	4.1	(111)	2.0
Em-E	1.1	2.63	20.6	6.7	(111)	0
Em-F	1.2	2.74	18	6.9	(111)	0
Em-G	0.9	1.98	15.9	6.1	(111)	0
Em-H	0.7	1.22	8	6.0	(111)	2.0
Em-I	0.4	0.63	6	6.0	(111)	2.0
Em-J	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0
Em-K	1.0	2.37	20	4.0	(111)	0
Em-L	0.8	1.86	19	3.6	(111)	0
Em-M	0.6	1.09	8.9	2.9	(111)	2.0
Em-N	0.4	0.63	6	2.0	(111)	2.0
Em-O	0.3	0.38	3	1.0	(111)	2.0
Em-P	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0

【0280】

また、本発明の乳化物の調製処方の概略を以下に示す。

10%のゼラチン溶液に、カプラーを酢酸エチルに溶解した溶液、高沸点有機溶媒、および界面活性剤を添加し、混合した。ホモジナイザー（日本精機）を用いて乳化し、乳化物を得る。

【0281】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326（チバ・ガイギーCiba-Geigy社製）2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μm のPEN（ポリエチレンナフタレー

ト) フィルムを得た。なお、このPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5)を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0282】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10mL/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0283】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μ mの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω ·cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径約0.08 μ m)を0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.02g/m²、ポリ(重合度10)オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005g/m²及びレゾルシンと塗布した。

【0284】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15質量%)で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄(比表面積43m²/g

、長軸 $0.14\ \mu\text{m}$ 、単軸 $0.03\ \mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量%で処理されている) $0.06\ \text{g}/\text{m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2\ \text{g}/\text{m}^2$ (酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2\ \mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3\ \mu\text{m}$) と3-ポリ(重合度15)オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ ($0.15\ \mu\text{m}$) をそれぞれ $10\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層の DB の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\ \text{Am}^2/\text{kg}$ 、保磁力 $7.3 \times 10^4\ \text{A}/\text{m}$ 、角形比は65%であった。

【0285】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース ($25\ \text{mg}/\text{m}^2$)、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ (化合物a, $6\ \text{mg}/\text{m}^2$) / $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ (化合物b, $9\ \text{mg}/\text{m}^2$) 混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル (1/1) 中で 105°C で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル (10倍量) に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物 (平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$) にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子 ($0.3\ \mu\text{m}$) と研磨剤の3-ポリ(重合度15)オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン (15質量%) で被覆された酸化アルミ ($0.15\ \mu\text{m}$) をそれぞれ $15\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C)。滑り層は、動摩擦係数0.06 (5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分)、静摩擦係数0.07 (クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0286】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の支持体に対して反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料を作成した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C：シアンカプラー	U V：紫外線吸収剤
E x M：マゼンタカプラー	H B S：高沸点有機溶剤
E x Y：イエローカプラー	H：ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0287】

第1層 (第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.150
0.07 μm の表面かぶらせA g B r I (2)	銀	0.01
ゼラチン		0.90
E x C-1		0.002
E x C-3		0.002
C p d-2		0.001
H B S-1		0.004
H B S-2		0.002

【0288】

第2層 (第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.069
ゼラチン		0.400
E x M-1		0.055
E x F-1		2.0×10^{-3}

H B S - 1	0 . 0 7 9
固体分散染料 E x F - 2	0 . 0 1 8
固体分散染料 E x F - 3	0 . 0 2 4

【 0 2 8 9 】

第 3 層 (中間層)

0 . 0 7 μ m の A g B r I (2)	0 . 0 2 0
E x C - 2	0 . 0 2 2
C p d - 1	0 . 0 5 0
U V - 1	0 . 0 6
U V - 2	0 . 0 4
U V - 3	0 . 0 6
U V - 4	0 . 0 0 8
ポリエチルアクリレートラテックス	0 . 0 8 5
H B S - 1	0 . 5 0 0
H B S - 4	0 . 5 0 0
ゼラチン	0 . 3 5 4

【 0 2 9 0 】

第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

E m - M	銀	0 . 0 6 0
E m - N	銀	0 . 1 0 5
E m - O	銀	0 . 1 5 6
E x C - 1		0 . 1 1 1
E x C - 3		0 . 0 4 7
E x C - 4		0 . 0 7 9
E x C - 5		0 . 0 1 3
E x C - 6		0 . 0 0 5
E x C - 8		0 . 0 2 0
C p d - 2		0 . 0 2 5
C p d - 4		0 . 0 2 5

H B S - 1	0 . 1 7
-----------	---------

ゼラチン	0 . 8 4
------	---------

【 0 2 9 1 】

第 5 層（中感度赤感乳剤層）

E m - K	銀	0 . 2 4
---------	---	---------

E m - L	銀	0 . 6 5
---------	---	---------

E x C - 1	0 . 1 8
-----------	---------

E x C - 2	0 . 0 2 4
-----------	-----------

E x C - 3	0 . 0 2 0
-----------	-----------

E x C - 4	0 . 1 4
-----------	---------

E x C - 5	0 . 0 1 6
-----------	-----------

E x C - 6	0 . 0 0 9
-----------	-----------

E x C - 8	0 . 0 3 5
-----------	-----------

C p d - 2	0 . 0 3 6
-----------	-----------

C p d - 4	0 . 0 2 8
-----------	-----------

H B S - 1	0 . 1 9
-----------	---------

ゼラチン	1 . 2 3
------	---------

【 0 2 9 2 】

第 6 層（高感度赤感乳剤層）

E m - J	銀	1 . 6 0
---------	---	---------

E x C - 1	0 . 1 9
-----------	---------

E x C - 3	0 . 0 9
-----------	---------

E x C - 6	0 . 0 4 9
-----------	-----------

E x C - 8	0 . 0 4 0
-----------	-----------

C p d - 2	0 . 0 4 3
-----------	-----------

C p d - 4	0 . 0 7 7
-----------	-----------

H B S - 1	0 . 2 5
-----------	---------

H B S - 2	0 . 1 2
-----------	---------

ゼラチン	2 . 0 0
------	---------

【 0 2 9 3 】

第 7 層（中間層）

C p d - 1	0 . 0 8 9
固体分散染料 E x F - 4	0 . 0 3 0
H B S - 1	0 . 0 5 0
ポリエチルアクリレートラテックス	0 . 8 3
ゼラチン	0 . 8 4

【 0 2 9 4 】

第 8 層（重層効果ドナー層（赤感層へ重層効果を与える層））

E m - E	銀	0 . 5 1 0
C p d - 4		0 . 0 3 0
E x M - 2		0 . 0 9 0
E x M - 3		0 . 0 3 3
E x Y - 1		0 . 0 3 3
E x G - 1		0 . 0 0 7
E x C - 8		0 . 0 0 5
H B S - 1		0 . 0 8 9
H B S - 3		0 . 0 0 4
ゼラチン		0 . 5 5

【 0 2 9 5 】

第 9 層（低感度緑感乳剤層）

E m - G	銀	0 . 3 6
E m - H	銀	0 . 2 4
E m - I	銀	0 . 3 2
E x M - 2		0 . 3 7
E x M - 3		0 . 0 4 3
E x G - 1		0 . 0 0 5
E x C - 8		0 . 0 0 5
H B S - 1		0 . 2 8

H B S - 3	0 . 0 1
H B S - 4	0 . 2 7
ゼラチン	1 . 3 0

【 0 2 9 6 】

第 1 0 層（中感度緑感乳剤層）

E m - F	銀	0 . 2 4
E m - G	銀	0 . 2 0
E x C - 6		0 . 0 1 1
E x M - 2		0 . 0 3 1
E x M - 3		0 . 0 2 6
E x Y - 1		0 . 0 0 5
E x M - 4		0 . 0 2 8
E x G - 1		0 . 0 0 5
E x C - 8		0 . 0 1 0
H B S - 1		0 . 0 6 4
H B S - 3		2 . 1 × 1 0 ⁻³
ゼラチン		0 . 4 3

【 0 2 9 7 】

第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）

E m - P	銀	1 . 1 0 0
E x C - 6		0 . 0 0 4
E x M - 1		0 . 0 1 6
E x M - 3		0 . 0 3 6
E x M - 4		0 . 0 2 0
E x M - 5		0 . 0 0 4
E x Y - 5		0 . 0 0 8
E x M - 2		0 . 0 1 3
E x C - 8		0 . 0 1 0
C p d - 4		0 . 0 0 7

H B S - 1	0. 1 8
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 0 9 9
ゼラチン	1. 1 1

【 0 2 9 8 】

第 1 2 層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	0. 0 4 7
C p d - 1		0. 1 6
固体分散染料 E x F - 5		0. 0 1 0
固体分散染料 E x F - 6		0. 0 1 0
H B S - 1		0. 0 8 2
ゼラチン		1. 0 5 7

【 0 2 9 9 】

第 1 3 層（低感度青感乳剤層）

E m - B	銀	0. 1 9
E m - C	銀	0. 2 3
E m - D	銀	0. 0 5
E x C - 1		0. 0 4 5
E x C - 8		0. 0 1 0
E x Y - 1		0. 0 3 2
E x Y - 2		0. 7 1
E x Y - 3		0. 1 0
E x Y - 4		0. 0 0 5
C p d - 2		0. 1 0
C p d - 3		4. 0 × 1 0 ⁻³
H B S - 1		0. 2 6
ゼラチン		1. 4 7

【 0 3 0 0 】

第 1 4 層（高感度青感乳剤層）

E m - A	銀	0. 8 5
---------	---	--------

E x C - 1	0. 0 1 6
E x C - 8	0. 0 1 0
E x Y - 2	0. 3 0
E x Y - 3	0. 0 5
E x Y - 6	0. 0 6 5
C p d - 2	0. 0 7 5
C p d - 3	1. 0 $\times 10^{-3}$
H B S - 1	0. 1 2
ゼラチン	0. 9 8

【 0 3 0 1 】

第 1 5 層 (第 1 保護層)

0. 0 7 μm の A g B r I (2)	銀	0. 3 0
U V - 1		0. 2 1
U V - 2		0. 1 3
U V - 3		0. 2 0
U V - 4		0. 0 2 5
F - 1 8		0. 0 0 9
F - 1 9		0. 0 0 5
H B S - 1		0. 1 2
H B S - 4		5. 0 $\times 10^{-2}$
ゼラチン		3. 0

【 0 3 0 2 】

第 1 6 層 (第 2 保護層)

H - 1	0. 4 0
B - 1 (直径 1. 7 μm)	5. 0 $\times 10^{-2}$
B - 2 (直径 1. 7 μm)	0. 1 5
B - 3	0. 0 5
S - 1	0. 2 0
ゼラチン	0. 7 5

【 0 3 0 3 】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、B-4 ないし B-6、F-1 ないし F-18 及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀 1 モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第 11 層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。更に帯電防止性を良くするために W-1、W-6、W-7、W-8 を少なくとも 1 種含有しており、塗布性を良くするため W-2、W-5 を少なくとも 1 種含有している。

【 0 3 0 4 】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F-3 を次の方法で分散した。即ち、水 21.7 mL 及び 5 % 水溶液の p-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 mL 並びに 5 % 水溶液の p-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度 10）0.5 g とを 700 mL のポットミルに入れ、染料 E x F-3 を 5.0 g と酸化ジルコニウムビーズ（直径 1 mm）500 mL を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の B O 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5 %ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.44 \mu\text{m}$ であった。

【 0 3 0 5 】

同様にして、E x F-4 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.45 \mu\text{m}$ であった。E x F-2 は欧州特許出願公開（E P）第 5 4 9, 4 8 9 A 号明細書の実施例 1 に記載の微小析出（M i c r o p r e c i p i t a t i o n）分散方法により分散した。平均粒径は $0.06 \mu\text{m}$ であった。

【 0 3 0 6 】

E x F-6 の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を 18 % 含む E x F-6 のウェットケーキ 2800 g に 4000 g の水及び W-2 の 3 % 溶液を 376 g 加えて攪拌し、E x F-6 の濃度 32 % のスラリー

とした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒径 0.5 mm のジルコニアビーズを 1 7 0 0 mL 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c 、吐出量 0.5 リットル / m i n で 8 時間粉碎した。

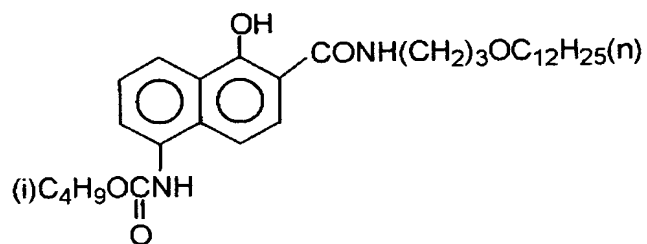
【 0 3 0 7 】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

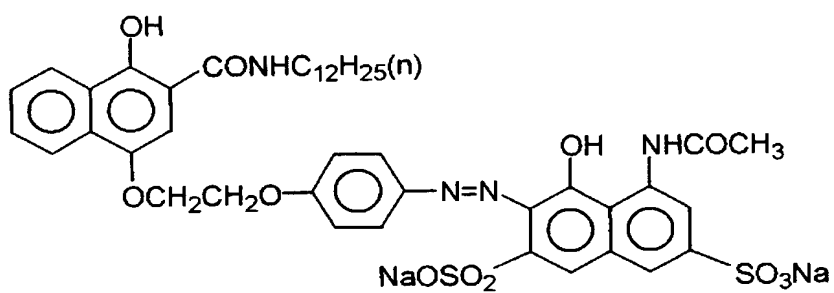
【 0 3 0 8 】

【化 9 4】

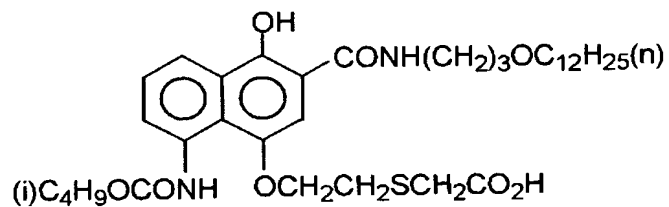
ExC-1



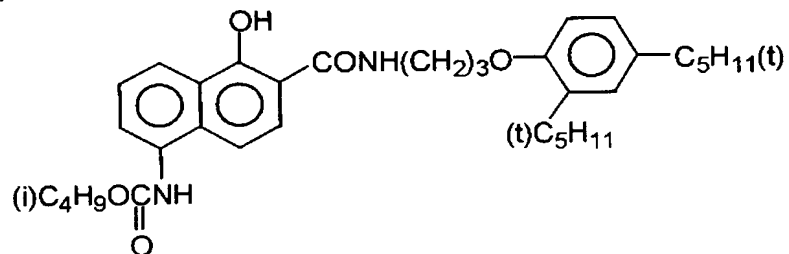
ExC-2



ExC-3



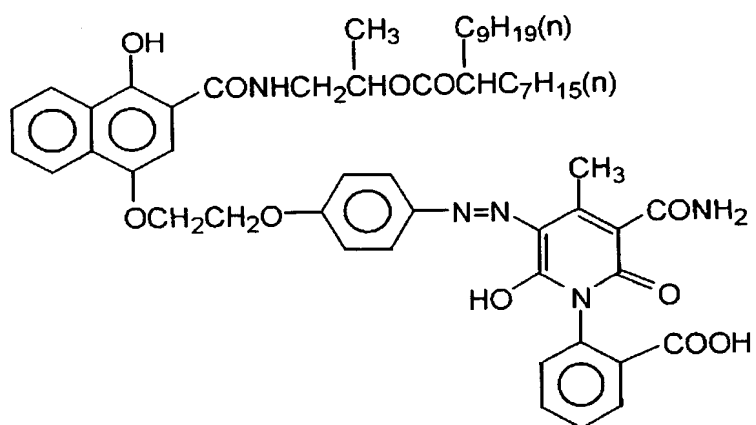
ExC-4



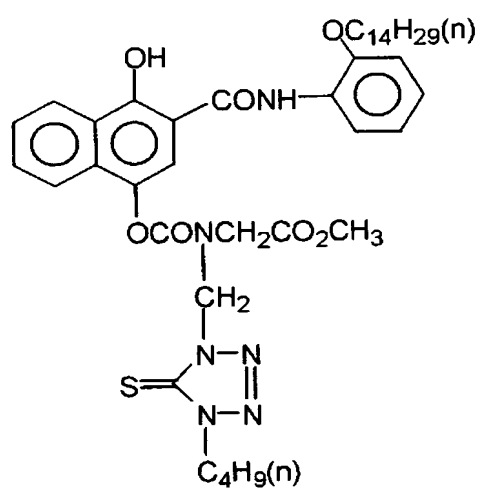
【 0 3 0 9 】

【化 9 5】

ExC-5



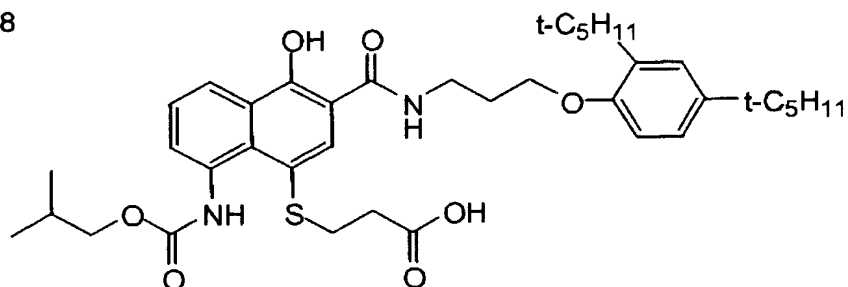
ExC-6



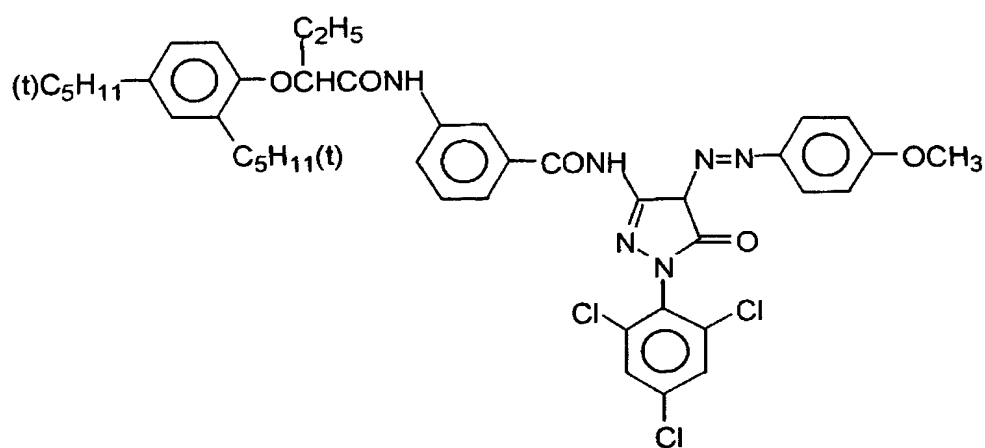
【0310】

【化 9 6】

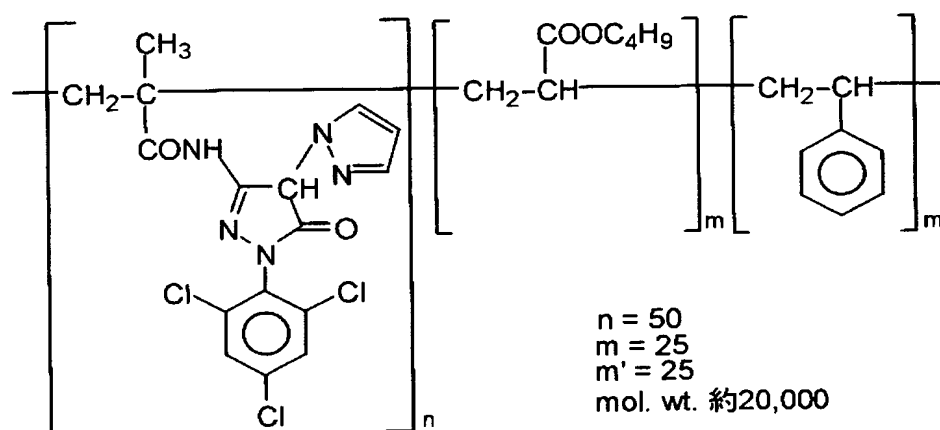
ExC-8



ExM-1



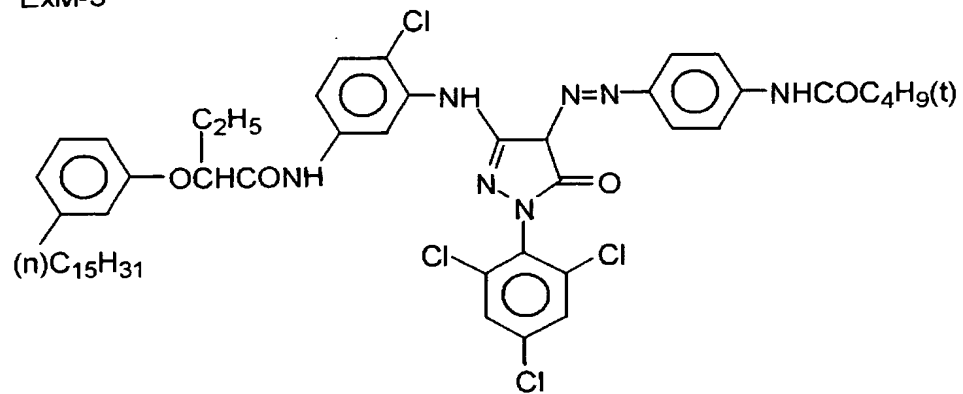
ExM-2



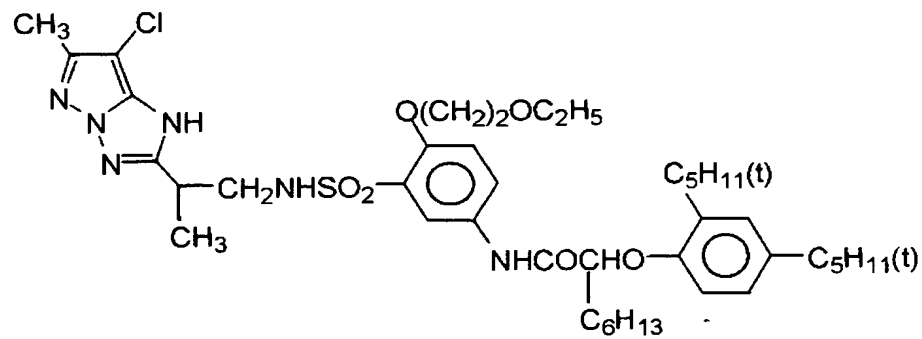
【0311】

【化 9 7】

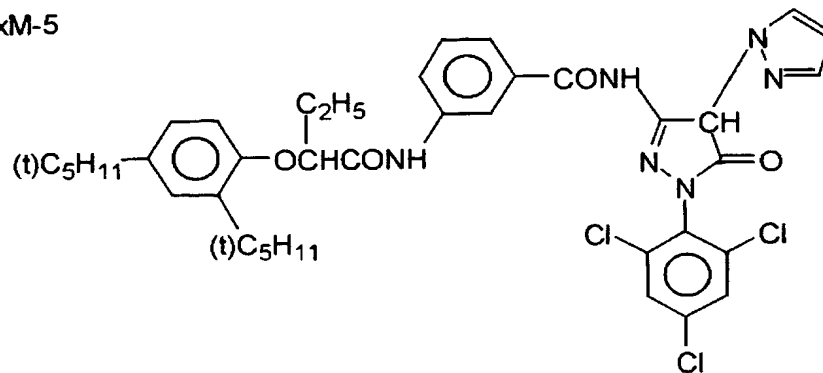
ExM-3



ExM-4

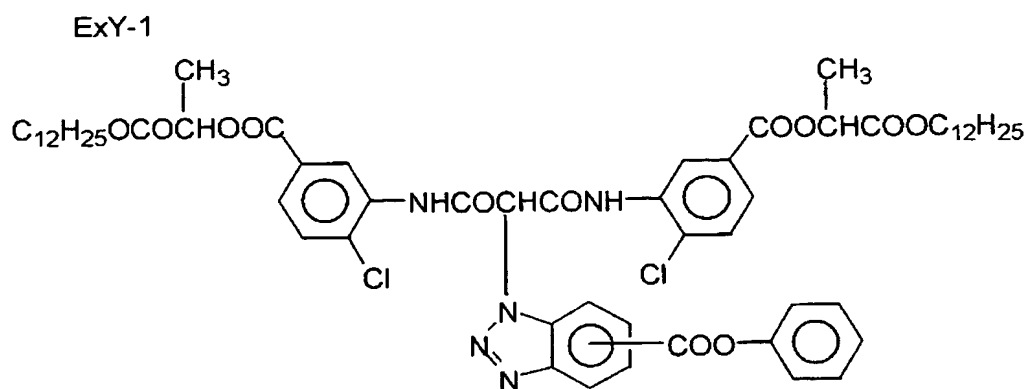


ExM-5

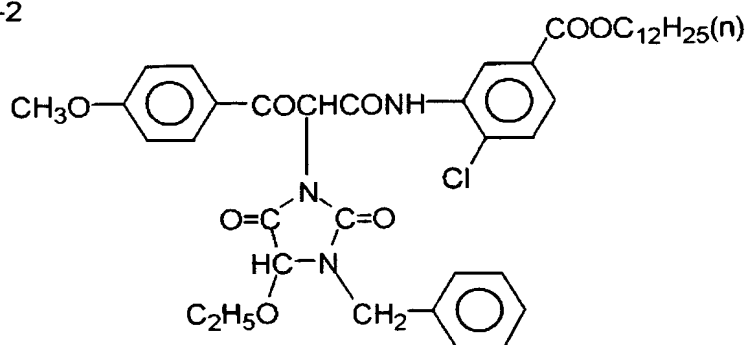


【 0 3 1 2 】

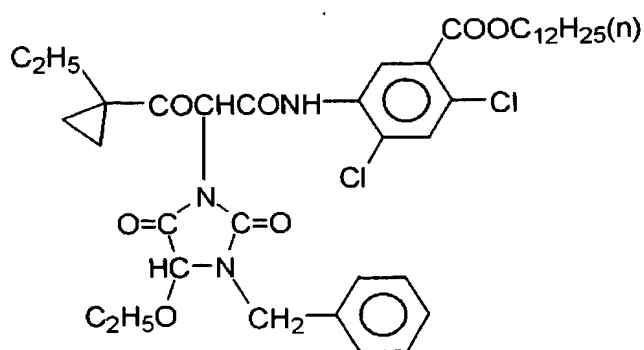
【化 9 8】



ExY-2



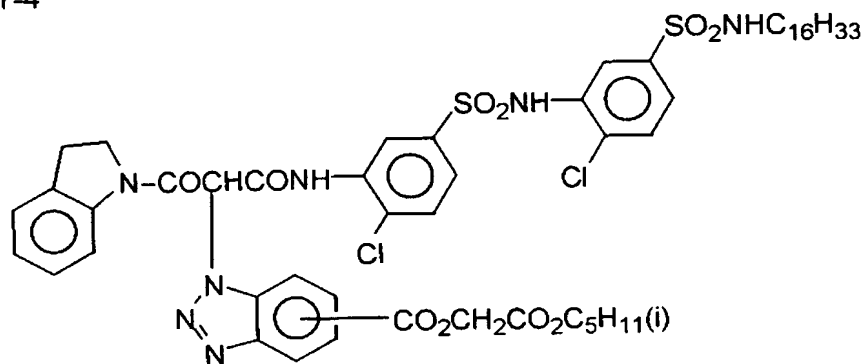
ExY-3



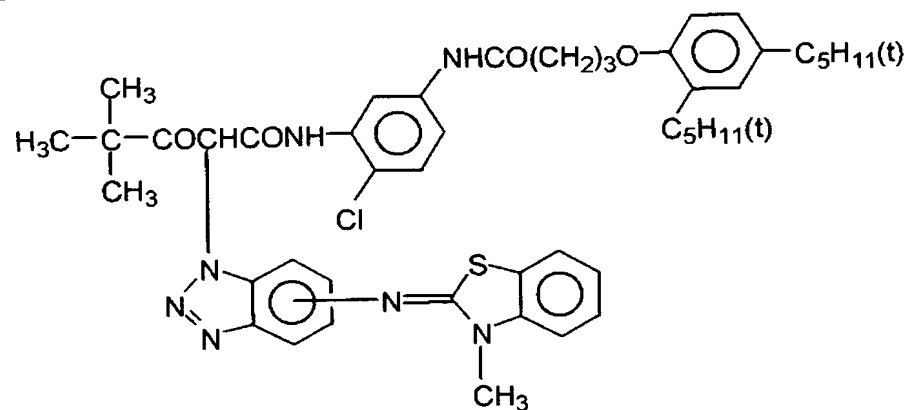
【 0 3 1 3 】

【化 9 9】

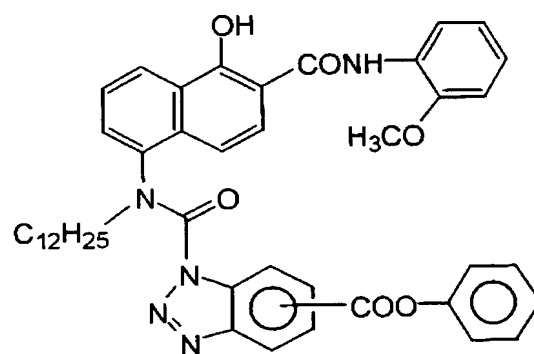
ExY-4



ExY-5



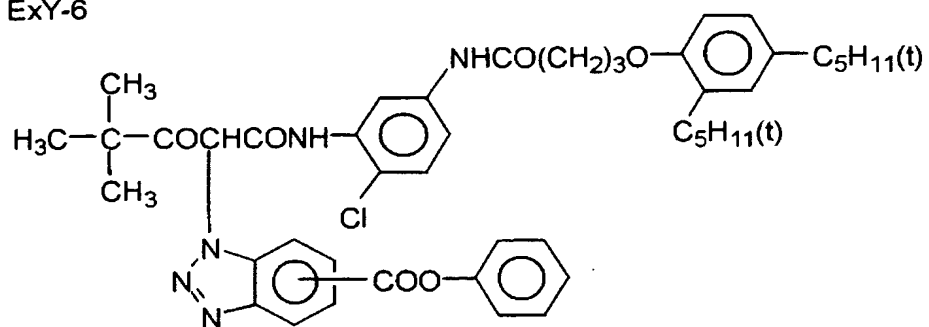
ExG-1



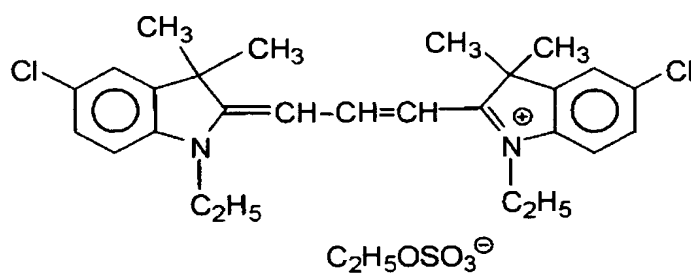
【 0 3 1 4 】

【化100】

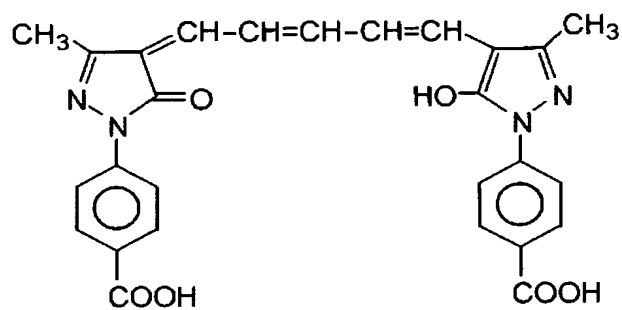
ExY-6



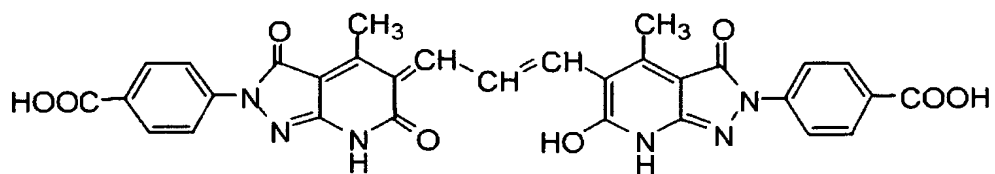
ExF-1



ExF-2



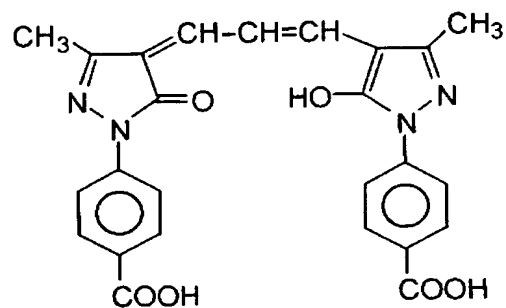
ExF-3



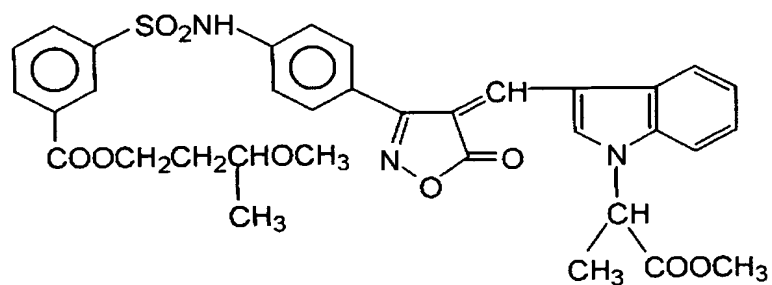
【0315】

【化 101】

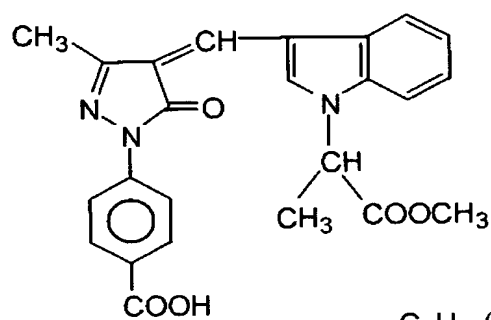
ExF-4



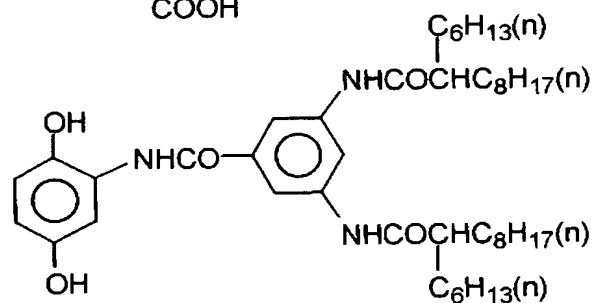
ExF-5



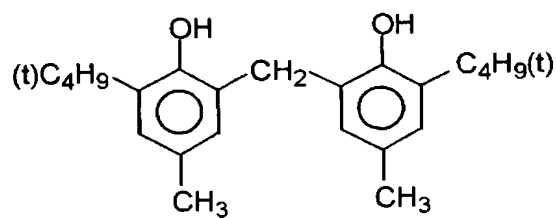
ExF-6



Cpd-1



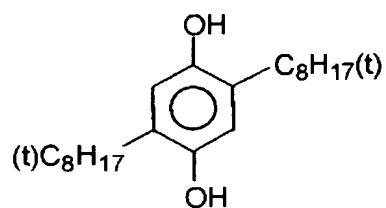
Cpd-2



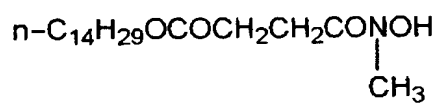
【0316】

【化 102】

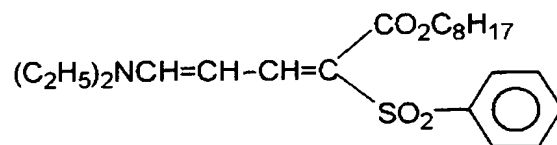
Cpd-3



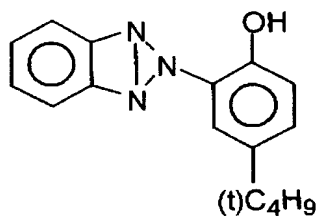
Cpd-4



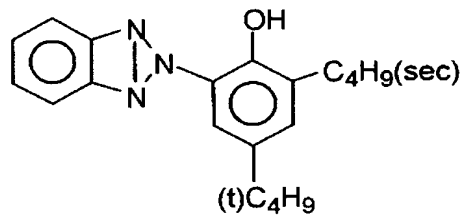
UV-1



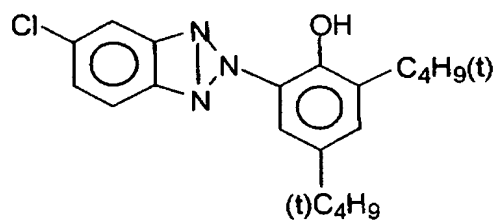
UV-2



UV-3



UV-4



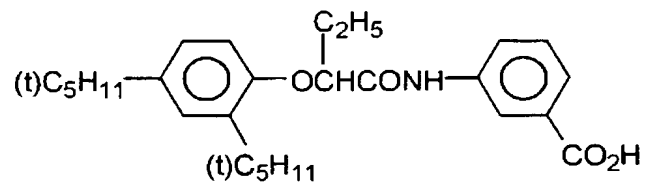
【0317】

【化 103】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

HBS-3

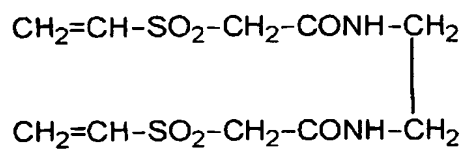


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

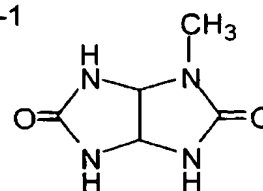
【0318】

【化 104】

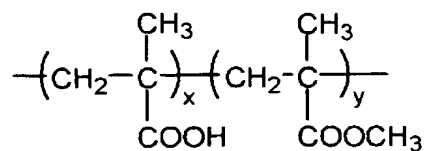
H-1



S-1

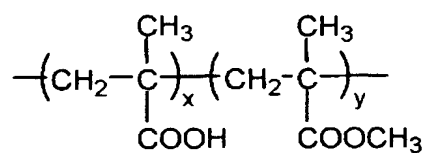


B-1

 $x/y=10/90$ (質量比)

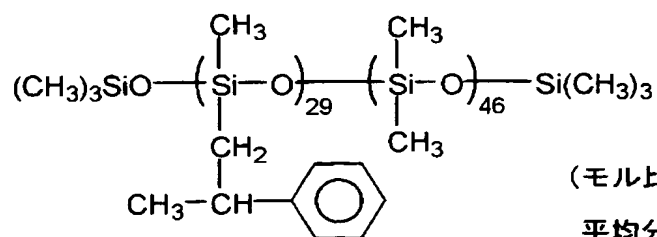
平均分子量: 約35,000

B-2

 $x/y=40/60$ (質量比)

平均分子量: 約20,000

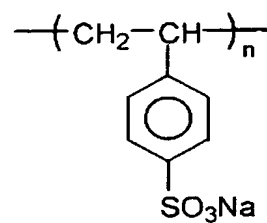
B-3



(モル比)

平均分子量: 約8,000

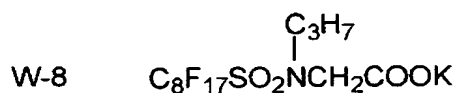
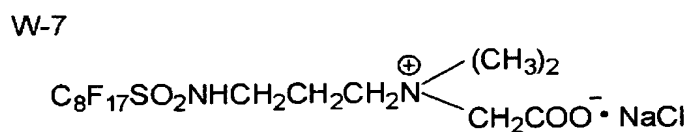
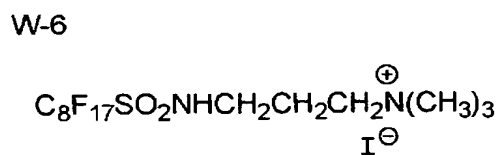
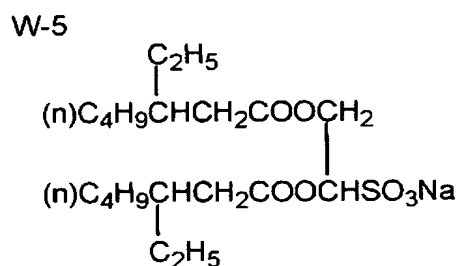
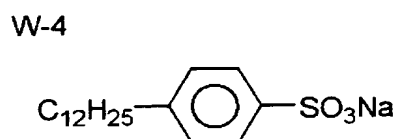
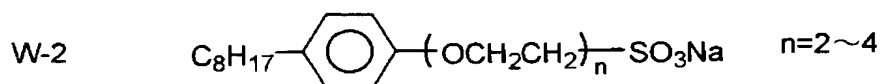
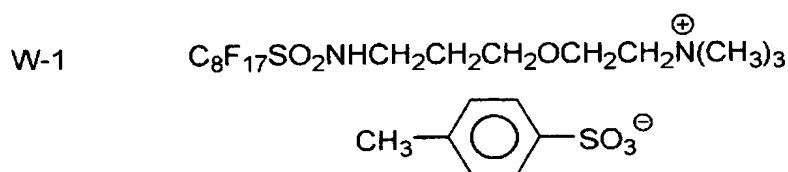
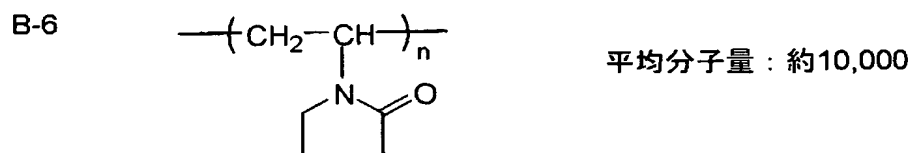
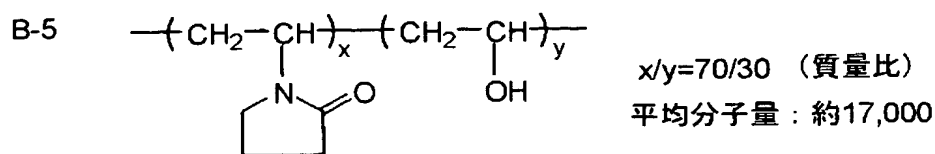
B-4



平均分子量: 約750,000

【0319】

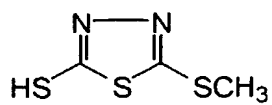
【化105】



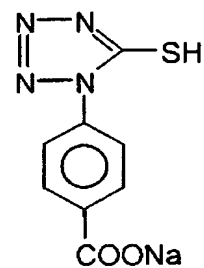
【0320】

【化106】

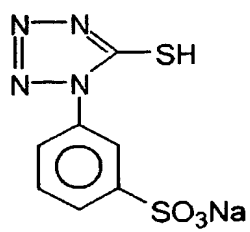
F-1



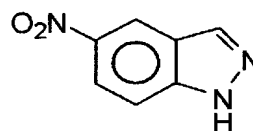
F-2



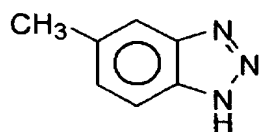
F-3



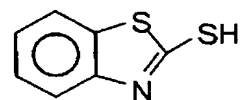
F-4



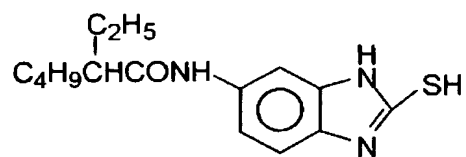
F-5



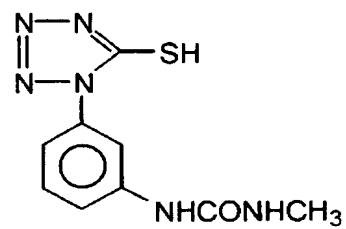
F-6



F-7



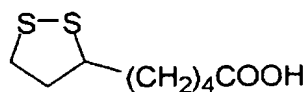
F-8



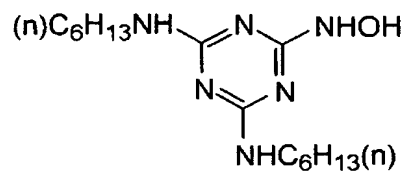
【0321】

【化 107】

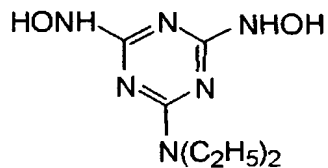
F-9



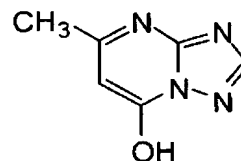
F-10



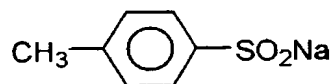
F-11



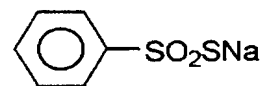
F-12



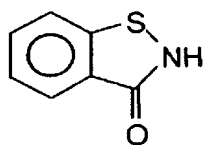
F-13



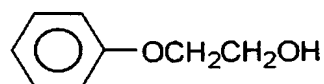
F-14



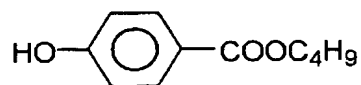
F-15



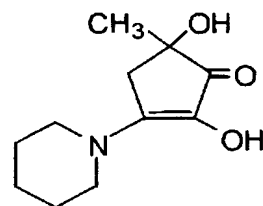
F-16



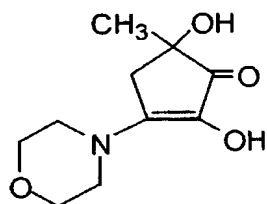
F-17



F-18



F-19



【0322】

(試料 102 ~ 試料 113 の作製)

試料 101 において、第 2 層、第 5 層、第 6 層を、表 2 に記載する化合物 (種

類、量) を添加した以外、試料 1 0 1 と同様に作製した。

【 0 3 2 3 】

(写真性評価)

感度の評価

試料を裁断後、富士フイルム (株) 製 ゼラチンフィルター S C - 3 9 (カットオフ波長が、3 9 0 nm である長波長光透過フィルター) と連続ウエッジを通して、1 / 1 0 0 秒露光を行った後、下記の処理工程 (1) により現像処理を行った。

【 0 3 2 4 】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

処理工程 (1)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8 °C	20 m L	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 °C	5 m L	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 °C	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 °C	8 m L	5 L
水 洗	30秒	38.0 °C	17 m L	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 °C	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 °C	15 m L	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 °C		

* 補充量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たり (2 4 E x . 1 本相当)

安定液及び定着液は (2) から (1) への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴 (2) へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 3 5 mm 幅 1 . 1 m 当たりそれぞれ 2 . 5 m L、2 . 0 m L、2 . 0 m L であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で 1 0 0 c m²、漂白液で 1 2 0 c m²、その他の処理液は約 1 0 0 c m² であった。

【 0 3 2 5 】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3. 0	3. 0
カテコール- 3, 5 -ジスルホン酸 ジナトリウム	0. 3	0. 3
亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	3 9. 0	3 9. 0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3
沃化カリウム	1. 3 m g	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン	0. 0 5	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4-[N-エチル-N- (β -ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	1 0. 0 5	1 0. 1 8

【 0 3 2 6 】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二 鉄アンモニウム-水塩	1 1 3	1 7 0
臭化アンモニウム	7 0	1 0 5
硝酸アンモニウム	1 4	2 1
コハク酸	3 4	5 1
マレイン酸	2 8	4 2
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L

pH [アンモニア水で調整] 4.6 4.0

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の 5 対 95 (容量比) 混合液

(pH 6.8)

【0327】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液	240mL	720 mL
(750 g/L)		
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45

【0328】

(水洗水)

水道水を H 型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライト IR-120B) と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライト IR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 mg/L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/L と硫酸ナトリウム 150 mg/L を添加した。この液の pH は 6.5 ~ 7.5 の範囲にあった。

【0329】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度 10)		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05

1, 2, 4-トリアゾール	1. 3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0. 75
水を加えて	1. 0 L
pH	8. 5

【0330】

処理後の試料を濃度測定し、次の方法によって感度を評価した。

シアン色像の最低濃度+0. 2の濃度を与える露光量の逆数の対数値で、比較し、試料101の結果に対する差で評価した。

この値が大きいほど感度が高く好ましい。

【0331】

粒状度の評価

シアン色像の最低濃度+0. 2の濃度を与える露光量を均一に与え（富士フィルム（株）製 ゼラチンフィルターSC-39を通して、1/100秒露光）、処理工程（1）において現像処理を行った。

処理後の試料を48 μ mアパーチャーにて濃度測定を行い、そのRMS値により粒状度を評価した。

試料101の結果に対する相対値で示す。

この値は小さいほど粒状度が小さく、好ましい。

【0332】

現像処理変動による写真性変動の評価

①感度の評価の実験において、発色現像工程の温度を39. 8℃にした以外、①と同様な実験を行った。

【0333】

①で行ったシアン色像の最低濃度に対する、発色現像工程（39. 8℃）で処理を行ったシアン色像の最低濃度の差で評価した。

試料101における差を1. 00として、その相対値で示した。

この値は小さいほど、現像処理変動に対する写真性変動が小さく好ましい。

【0334】

保存による感度変動の評価

①感度の評価の実験において、露光を行う前に、4 0 ℃ 6 0 % R H 条件下に 2 日間放置して、①と同様な実験を行った。対照実験として、2 5 ℃ 6 0 % 条件下に 2 日間保存した試料を同様に評価して、対照実験からの感度変化により示した。

この変化が小さいほど好ましい。

【 0 3 3 5 】

【表2-1】

表 2

試料	第2層に添加した化合物	第5層に添加した化合物(B)	第6層に添加した化合物(B)	感度	粒状度	処理によるカブリ変動	保存による感度変動	備考
101	—	—	—	±0	100	1.00	-0.01	比較例
102	—	HET-2 15mmol/Ag1mol	HET-2 15mmol/Ag1mol	+0.07	101	1.32	-0.01	比較例
103	(61) 0.04mmol/m ²	HET-3 15mmol/Ag1mol	HET-2 15mmol/Ag1mol	+0.07	101	1.05	-0.01	本発明
104	(7) 0.04mmol/m ²	HET-3 15mmol/Ag1mol	HET-2 15mmol/Ag1mol	+0.07	101	1.04	-0.01	本発明
105	A-15 0.04mmol/m ²	HET-3 15mmol/Ag1mol	HET-2 15mmol/Ag1mol	+0.06	100	1.04	-0.01	本発明
106	A-15 0.08mmol/m ²	HET-3 15mmol/Ag1mol	HET-2 15mmol/Ag1mol	+0.06	100	1.01	-0.02	本発明
107	(7) 0.04mmol/m ²	HET-3 15mmol/Ag1mol	HET-3 15mmol/Ag1mol	+0.07	101	1.02	-0.01	本発明
108	—	例示(66) 15mmol/Ag1mol	例示(66) 15mmol/Ag1mol	+0.09	101	1.28	-0.01	比較例
109	(61) 0.04mmol/m ²	例示(66) 15mmol/Ag1mol	例示(66) 15mmol/Ag1mol	+0.09	101	1.04	-0.01	本発明

【0336】

【表 2 - 2】

表 2 (つづき)

試料	第2層に添加した化合物	第5層に添加した化合物(B)	第6層に添加した化合物(B)	感 度	粒状度	処理による変動	保存による感度変動	備 考
110	A-15 0.04mmol/m ²	例示(66) 15mmol/Ag1mol	例示(66) 15mmol/Ag1mol	+0.09	101	1.05	-0.01	本発明
111	A-15 0.04mmol/m ²	例示(66) 30mmol/Ag1mol	例示(66) 30mmol/Ag1mol	+0.15	101	1.06	-0.01	本発明
112	比較化合物(A) 0.04mmol/m ²	例示(66) 15mmol/Ag1mol	例示(66) 15mmol/Ag1mol	+0.05	99	1.15	-0.03	比較例 特開平11-271930に記載の化合物を使用
113	比較化合物(A) 0.08mmol/m ²	例示(66) 15mmol/Ag1mol	例示(66) 15mmol/Ag1mol	+0.04	98	1.12	-0.05	比較例 特開平11-271930に記載の化合物を使用

比較化合物(A)：特開平11-271930に記載の例示化合物HT-9

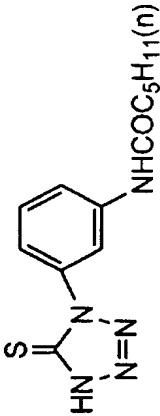


表 2 から、特開 2 0 0 0 - 1 9 4 0 8 5 に記載の化合物を、第 5 層、6 層に添加した試料では、感度の上昇は見られるものの、現像処理変動による写真性の変動が大きい。

【0 3 3 8】

第 2 層に現像抑制剤放出化合物を添加した試料 1 0 3 ~ 1 0 7 では、現像処理変動による写真性の変動が低減していることがわかる。同様の効果が、試料 1 0 8 から 1 1 1 でも見られる。

【0 3 3 9】

特開平 1 1 - 2 7 1 9 3 0 に記載されている例示化合物 HT-9（以下、比較化合物（A）という）を第 2 層に添加した場合、現像処理変動による写真性変動の低減は十分でなく、また、感度上昇も小さいことがわかる。

【0 3 4 0】

以上から、本発明の手段によってのみ、感度、粒状度、処理変動、保存による写真性変化を両立した感光材料の達成が可能となる。

【0 3 4 1】

（実施例 2）

実施例 1 の試料 1 0 2、1 0 4、1 0 5 の、第 1 0、1 1、1 4 層に、それぞれ、ハロゲン化銀 1 モルあたり 1 0 ミリモルの化合物（B）の例示化合物 HET-2 を添加した以外、それぞれ、試料 1 0 2、1 0 4、1 0 5 と同様に作成した。それぞれ、試料 2 0 2、2 0 4、2 0 5 とした。

【0 3 4 2】

また、実施例 1 の試料 1 0 8、1 0 9、1 1 0 の、第 1 0、1 1、1 4 層に、それぞれ、ハロゲン化銀 1 モルあたり 1 0 ミリモルの化合物（B）の例示化合物 (62) を添加した以外、それぞれ試料 1 0 8、1 0 9、1 1 0 と同様に作成した。それぞれ、試料 2 0 8、2 0 9、2 1 0 とした。

【0 3 4 3】

これらの試料について、実施例 1 と同様な評価を行ったところ、シアン色像、マゼンタ色像、イエロー色像ともに感度アップ効果が見られた。処理によるカブリ変動低減効果のついて表 3 に記す。試料 2 0 2 に対する相対値とした。

【0344】

【表3】

表 3

試料	カブリ変動 シアン色像	カブリ変動 マゼンタ色像	カブリ変動 イエロー色像	備考
202	1.00	1.00	1.00	比較
204	0.78	0.92	0.98	本発明
205	0.79	0.94	1.01	本発明
208	0.97	0.98	0.98	比較
209	0.80	0.93	0.97	本発明
210	0.81	0.94	1.01	本発明

【0345】

表3から、本発明の試料において、カブリ変動低減効果が見られることが判る。

試料205、210では、イエロー色像のカブリ変動が僅かに増大するが、シアン色像、マゼンタ色像のカブリ変動低減効果は大きい。

第2層に添加する現像抑制剤放出カプラーが、現像抑制基を放出後、実質的に着色しない、試料204、209では、イエロー色像のカブリ変動も、さらに小さく好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度、高画質であり、かつ、現像処理による写真性変動が小さく、感光材料の保存による写真性変動が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層及び少なくとも1層の非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料から構成されるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層の非感光性層にコロイド銀を含有し、該コロイド銀含有非感光層中又はその隣接非感光性層に、現像主薬酸化体とのカップリング反応により現像抑制剤もしくはその前駆体を放出可能な化合物を含有し、かつ、前記の感光性ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性親水性コロイド層の少なくとも1層に下記化合物(B)を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。化合物(B):ヘテロ原子を少なくとも3個有する化合物であり、該化合物を含有しない場合に比較して感光材料の写真感度が増加する化合物

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 0 2 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社